

# **Synthese neuartiger Polyborosiloxane zur Herstellung keramischer SiBCO-Fasern**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
*Doktor Ingenieur*  
(Dr.Ing.)  
Genehmigte Dissertation

Eingereicht von

**Dipl.-Ing. B. Rodrigue Ngoumeni Yappi**  
Aus Yaoundé, Kamerun

Referent:  
Koreferent:

Prof. Dr. Dr. hc. Ralf Riedel  
Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe

Tag der Einreichung:  
Tag der mündlichen Prüfung:

19. Mai 2010  
08. September 2010

**Darmstadt 2010**

**D 17**



# Danksagung

Als erstes möchte ich meinem Herrn, Retter und Gott Jesus Christus für die Kraft, die Ideen und den Frieden während dieser Arbeit danken. Ohne IHN wäre ich nicht in der Lage gewesen, diese Arbeit zu vollenden.

Bei meiner Frau Helen und meinen Kindern Jaya, Isaiah und Aliyah möchte ich mich für die Unterstützung bedanken. Sie waren jeden Tag und in jeder Situation für mich da.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel, Technische Universität Darmstadt für die Themenstellung und seine stete und freudige Diskussionsbereitschaft

Herrn Prof. Dr. Jörg Woltersdorf, Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik danke ich für die Hilfe bei der Durchführung elektronenmikroskopischer Analysen der in dieser Arbeit hergestellten Keramiken.

Bei Herrn Dr. Emanuel Ionescu möchte ich mich für die hilfreichen Diskussionen und Vorschläge im Laufe dieser Arbeit ganz herzlich bedanken.

Allen Kollegen des Fachgebiets Disperse Feststoffe möchte ich für die Unterstützung und Zusammenarbeit danken.

# Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
$A_t$	Probenfläche	[mm <sup>2</sup> ]
$A_o$	Ursprüngliche Probenfläche	[mm <sup>2</sup> ]
DTA	Differentielle Thermoanalyse	
EELS	Electron energy loss spectroscopy	
ELNES	Energy loss near edge structure	
$\varepsilon$	Technische Dehnung	
$\varepsilon_t$	Dehnung zum Zeitpunkt t	
F	Kraft	[N]
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	
$\sigma$	Spannung	[MPa]
$\sigma_o$	Anfangsspannung	[MPa]
$\sigma_t$	Spannung zum Zeitpunkt t	[MPa]
G	Schubmodul	[Pa]
G*	Komplexer Dynamischer Schubmodul	
G'	Speichermodul	[Pa]
G''	Verlustmodul	[Pa]
$\gamma$	Scherung	[-]
$\gamma_e$	Scherung elastisch	[-]
$\gamma_v$	Scherung viskos	[-]
h	Höhe	[mm]
$h_i$	Probenhöhe	[mm]
$h_o$	Ursprüngliche Probenhöhe	[mm]
$\lambda$	Wellenlänge	[Å]
l	Länge	[mm]
MS	Massenspektrometrie	
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)	
$\nu_s$	Valenzschwingung symmetrisch	[cm <sup>-1</sup> ]
$\nu_{as}$	Valenzschwingung asymmetrisch	[cm <sup>-1</sup> ]



---

$\nu$	Viskosität kinematisch	$[\text{m}^2/\text{s}]$
$\eta$	Viskosität dynamisch	$[\text{Pa}\cdot\text{s}]$
$\eta^*$	Viskosität komplex	
$\rho$	Dichte	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$\delta_k$	Dichte der Kugel	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$\delta_{\text{Fl}}$	Dichte der Flüssigkeit	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
$\tau$	Schubspannung	$[\text{Pa}]$
$\tau_e$	Schubspannung elastisch	$[\text{Pa}]$
$\tau_v$	Schubspannung viskos	$[\text{Pa}]$
$\dot{\tau}$	Schubspannungsgeschwindigkeit	$[\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}]$
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie	
TG	Thermogravimetrie	
THF	Tetrahydrofuran	
$V$	Geschwindigkeit	$[\text{m}/\text{s}]$
$\omega$	Frequenz	$[\text{Hz}]$
XRD	Röntgenbeugung	

# Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	- 6 -
2 Einleitung	- 11 -
2.1 Literatur	- 11 -
2.1.1 Polymer-abgeleitete Keramiken: Precursorroute	- 14 -
2.1.2 Polymer-Keramik-Umwandlung (Keramisationsprozess siliciumhaltiger Polymere)	- 20 -
2.1.3 Das quaternäre System: SiBCO	- 24 -
2.1.4 Keramische Fasern	- 25 -
2.1.5 Rheologie: Einführung und theoretischer Hintergrund	- 32 -
2.2 Motivation und Zielsetzung	- 46 -
3 Ergebnisse und Diskussion	- 47 -
3.1 Synthetische Ansätze zur Herstellung von Polyborosiloxanen	- 47 -
3.1.1 Herstellung von Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran (B)	- 47 -
3.1.2 Umsetzung von B mit Glycerin und Glykol	- 50 -
3.1.3 Umsetzung von B mit Wasser	- 54 -
3.2 Untersuchungen zur Keramisation der Polyborosiloxane	- 61 -
3.2.1 Pyrolyse der Polymere 1, 2 und 3	- 61 -
3.2.2 Pyrolyse des Polymers 4	- 69 -
3.2.3 Pyrolyse der Polymere 5, 6 und 7	- 76 -
3.3 Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung von SiBCO-Keramiken	- 82 -
3.3.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Keramiken 1, 2 und 3	- 82 -
3.3.2 Einfluss von Sauerstoff auf die Stabilität von 1, 2 und 3	- 87 -
3.3.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Keramik 4	- 89 -
3.3.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Keramiken 5, 6 und 7	- 93 -
3.4 Rheologie	- 97 -

3.4.1	Polymere Materialien für Anwendungen im Schmelzspinnverfahren	- 97 -
3.4.2	Rheologische Eigenschaften borhaltiger Polysiloxane	- 99 -
3.5	Oxidationsverhalten von SiBCO-Keramiken	- 113 -
3.5.1	Röntgenbeugung und REM-Aufnahmen	- 113 -
3.5.2	TG-Untersuchungen unter oxidativer Atmosphäre	- 116 -
4	Schlussfolgerung und Ausblick	- 119 -
5	Experimenteller Teil	- 126 -
5.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	- 126 -
5.1.1	Synthesen	- 126 -
5.1.2	Schmelzpunktbestimmungen	- 126 -
5.1.3	Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FT-IR)	- 126 -
5.1.4	NMR-Spektroskopie	- 127 -
5.1.5	Massenspektrometrie	- 127 -
5.1.6	Rheologische Untersuchungen	- 128 -
5.1.7	Pyrolyse und thermische Analyse	- 128 -
5.1.8	Chemische Analyse	- 128 -
5.1.9	Mikrostrukturelle und nanochemische Analysen der keramischen Produkte	- 129 -
5.2	Beschreibung der Experimente	- 129 -
5.2.1	Hydroborierung	- 129 -
5.2.2	Umsetzung von B mit Glykol und Glycerin unter Verwendung von Pyridin	- 130 -
5.2.3	Umsetzung von B mit Glykol	- 130 -
5.2.4	Umsetzung von B mit Glycerin	- 130 -
5.2.5	Umsetzungen von B mit Wasser	- 131 -
5.2.6	E-Modul-Messungen an keramischen Fasern	- 133 -
	Abbildungsverzeichnis	- 134 -
	Literaturverzeichnis	- 139 -

# 1 Zusammenfassung

Keramische Materialien haben sich in den letzten Jahrzehnten als hervorragende Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen erwiesen. Sie haben im Laufe der Jahre an Interesse gewonnen und finden beispielsweise in der Automobil- bis hin zur Raumfahrtindustrie immer mehr Anwendung.

In keramischen Verbundwerkstoffen (CMC) spielen keramische Fasern eine entscheidende Rolle. Durch das Fasernetzwerk wird eine Stabilität und Integrität des Materials während mechanischer und chemischer Beanspruchung gewährt. Aus diesem Grunde ist es wichtig, geeignete Fasersysteme zu entwickeln, um die Standzeit bzw. Lebensdauer der Werkstoffe bei Einsatztemperaturen oberhalb 1000 °C zu erhöhen.

Die vorhandenen kommerziellen keramischen Fasern zeichnen sich durch Hochtemperaturstabilität und Korrosionsresistenz aus, dennoch sind sie aufgrund der kostspieligen Herstellungsverfahren relativ teuer.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, dass durch einen neuen Ansatz günstigere keramische Fasern entwickelt und hergestellt werden können. Die Syntheseroute ist weder die konventionelle Sol-Gel-Methode noch die Pyrolyse relativ teurer und schwer erhältlicher Poly(carbo)silane. In dieser Arbeit wurden SiBCO-Fasern durch Synthese neuartiger Polyborosiloxane und anschließende Pyrolyse der erhaltenen Grünfasern hergestellt. Dazu wurde zunächst das Monomer Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran (B) jeweils mit Glycerin und Glykol versetzt. Durch Alkoholyse werden Alkoxy-Gruppen als Brücken zwischen Monomereinheiten unter Abspaltung von HCl eingebaut, wodurch eine Polykondensation ermöglicht wird. Durch Umsetzung des Monomers B mit Wasser konnte infolge der Hydrolyse und Polykondensation eine andere Polymerisationsroute gewählt werden. Eine dritte Route bestand darin, die am Monomer B gebundenen Chloratome durch Methoxygruppen mittels einer Methanolysereaktion zu ersetzen. Durch anschließende Reaktion mit Wasser im Überschuss war es möglich, Polymere mit einem niedrigen Chlorgehalt zu

synthetisieren, wodurch eine geringere Hydrolyseempfindlichkeit gewährleistet werden konnte.

In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Polyborosiloxane synthetisiert und hinsichtlich ihrer Herstellung optimiert. Die synthetisierten Polymere sollten die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Sie sollten bei Raumtemperatur fest sein: Feste Ausgangsstoffe ermöglichen eine bessere Handhabung des Materials. Dadurch wird auch verhindert, dass die gezogenen Grünfasern nach dem Abkühlen aneinander kleben.
- Die Polymere sollten spinnbar sein: Dies soll durch das Einstellen der rheologischen Eigenschaften erreicht werden.
- Um einen Härtingsprozess der Polymerfasern zu ermöglichen, sollte ein weiterer Vernetzungsschritt nach dem Faserspinnen gewährleistet werden.
- Die keramische Ausbeute nach der Pyrolyse sollte oberhalb 50 % liegen, um hohe Herstellungskosten zu vermeiden. Dies soll durch einen angemessenen Vernetzungsgrad erreicht werden. Darüber hinaus ist eine Stabilität hinsichtlich Zersetzungsprozesse der entstandenen Keramiken bei Temperaturen oberhalb 1000 °C erwünscht.

Die ersten drei synthetisierten Polymere unterschieden sich ausschließlich darin, dass drei unterschiedliche Polymerisationsmittel (Glycerin, Glykol und Wasser) während der Synthese verwendet wurden.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der drei Verbindungen zeigten ein breites Signal bei +84 ppm, was auf Borzentren mit trigonal planarer Koordination und drei gebundenen Kohlenstoffatomen hindeutet. Außerdem zeigten FT-IR-Spektren dieser Polymere die Anwesenheit asymmetrischer SiOC- und SiOSi-Streckschwingungen durch das Auftreten von Absorptionsbanden zwischen 1000 und 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Trotz ihrer ähnlichen molekularen Struktur zeigten thermogravimetrische Analysen Abweichungen im Zersetzungsverhalten der drei Polymere während der Pyrolyse bei 1400 °C. So

wurden  $C_xH_yO_z$ -Fragmente bei der thermischen Zersetzung der Polymere, die mit Glycerin und Glykol als Vernetzungsmittel synthetisiert wurden, aufgenommen. Folglich wiesen diese keramische Ausbeuten von jeweils 20 und 25 Gew.-% auf. Ähnliche  $C_xH_yO_z$ -Einheiten konnten bei der Zersetzung der dritten Probe, die mit Wasser als Polykondensationsmittel synthetisiert wurde, nicht aufgenommen werden. Ihre keramische Ausbeute betrug 65 Gew.-%.

Es wurde ein deutlicher Zusammenhang zwischen den benutzten Polymerisationsmitteln und der Kristallisationsresistenz der keramischen Materialien nach der Pyrolyse bei 1400 °C mittels Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie festgestellt. Die mit Glycerin vernetzten Polymere zeigten eine höhere Kristallisationsresistenz nach der Wärmebehandlung. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass die Probe, verglichen mit den zwei anderen Derivaten, einen geringeren kristallinen Anteil aufwies und ausschließlich aus einer amorphen Si-B-C-O-Matrix bestand. Eine mögliche Erklärung dafür war die Menge der eingebauten Sauerstoffatome während der Polymerisation; durch den Einbau von Sauerstoff wurde die Kristallisation erschwert und die Phasenseparation bei Temperaturen oberhalb 1000 °C unterdrückt.

Der Einsatz dieser Polyborosiloxane als Precursoren zur Herstellung keramischer Fasern hat sich allerdings als ungeeignet erwiesen, da sie nicht schmelzbar waren und sich unter Wärmezufuhr oberhalb 100 °C zersetzt haben.

Um den Vernetzungsgrad zu senken und um schmelzbare Precursoren zu erhalten, wurde das Monomer Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran zunächst im Unterschuss mit Wasser umgesetzt. Rheologische Untersuchungen an diesem Polymer zeigten, dass es für einen Faserspinnprozess geeignet war, allerdings blieben jegliche Spinnversuche aufgrund der an der Faseroberfläche stattfindenden Hydrolyse und Polykondensationsreaktionen ohne Erfolg. Als Folge dieser Reaktionen nahm der Speichermodul exponentiell zu, und die Fasern rissen.

Durch Umsetzung des Monomers Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran mit Methanol konnten die an Silicium gebundenen Chloratome durch Methoxy-Gruppen ersetzt und die Hydrolyseempfindlichkeit des Polymers deutlich herabgesetzt werden. Nach der Methanolyse des Monomers wurde das Produkt

einer Hydrolysereaktion unterzogen. Da eine äquimolare Umsetzung zu einer vollständigen Vernetzung des Materials führen würde, wurde Wasser im Unterschuss dazugegeben. Infolgedessen war es möglich, den Vernetzungsgrad durch die zugegebene Wassermenge zu kontrollieren und für einen Faserspinnprozess geeignete Fließeigenschaften zu erzielen. Mit diesem präparativen Ansatz wurden drei Polyborosiloxane synthetisiert, die unterschiedliche Vernetzungsgrade aufwiesen. Das Produkt mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad war bei Raumtemperatur fließfähig, während das hoch vernetzte Polymer fest und nicht schmelzbar war. Ein festes, schmelzbares und für einen Faserspinnprozess geeignetes Polysiloxan konnte durch eine angemessene Vernetzung synthetisiert werden. Der Vernetzungsgrad der Polymere führte darüber hinaus zu unterschiedlichen keramischen Ausbeuten nach einem Pyrolysevorgang in Argon bei 1400 °C. Für das Polymer mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad betrug die keramische Ausbeute lediglich 45 %, während bei dem Polymer mit dem höchsten Vernetzungsgrad eine keramische Ausbeute von 75 % festgestellt wurde. Alle drei Produkte zeigten eine starke Ähnlichkeit in der Mikrostruktur. Elektronenmikroskopische Aufnahmen ließen erkennen, dass turbostratischer Graphit und SiC-Bereiche in einer SiBCO-Matrix eingebettet waren. Mit Ausnahme des Polymers mit dem niedrigsten Vernetzungsgrad zeigten thermogravimetrische Messungen, dass kein Massenverlust zwischen 900 ° und 1400 °C im Anschluss an die Pyrolyse stattfand. Daher kann man davon ausgehen, dass keine weitere Zersetzung der Materialien stattfand.

Nach der Pyrolyse des spinnbaren Polymers bei 1400 °C wurde die keramische Bulkprobe jeweils unter Argon und an Luft bei 1400 °C für 30 h ausgelagert. Elektronenmikroskopische und Röntgenbeugungsaufnahmen zeigten, dass das Material nach der Auslagerung unter Argon zum größten Teil aus SiC-Kristalliten bestand. Chemische Analysen ergaben, dass der Sauerstoffanteil nach der Auslagerung in Argon um 84 % gesunken war, der Kohlenstoffgehalt blieb dabei unverändert, und das Probengewicht nahm um 50 % ab. Diese Befunde führen zur Schlussfolgerung, dass das Material sich unter Abgabe von sauerstoffhaltigen Komponenten nach 30 h Auslagerung bei 1400 °C in Argon unter Bildung von SiC zersetzte.

Eine Cristobalit-Schicht konnte während der Auslagerung an Luft gebildet werden und sowohl das Eindringen von Sauerstoff in das Materialinnere als auch das Austreten möglicher Zersetzungsprodukte des Materials hemmen.

Mithilfe eines Glasstabes gelang es, erste Grünfasern aus Polymerschmelzen zu ziehen und nach Optimierung der Pyrolysebedingungen keramische SiBCO-Fasern mit einem Durchmesser von 12 bis 50  $\mu\text{m}$  zu erhalten. Elektronenmikroskopische Aufnahmen ließen erkennen, dass diese in allen Bereichen vollständig amorph waren. Elektronenenergieverlust-spektroskopische Untersuchungen (EELS) zeigten, dass die erhaltenen Fasern für amorphes Siliciumdioxid typische Bereiche im gesamten Querschnitt aufwiesen. Ferner konnte durch die Ermittlung des Si/C/O-Verhältnisses festgestellt werden, dass der Mantelbereich einen höheren Sauerstoffanteil aufwies als der Faserkern, was eine durchdringende Oxidation der SiBCO-Fasern bis in den inneren Bereich verhindern und somit eine hohe Stabilität gegen die Segregation von Graphit und Siliciumcarbid verleihen würde.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polymere stellen interessante Ausgangsverbindungen dar, die die Herstellung neuartiger SiBCO-Fasern mit thermischer Stabilität unterhalb 1400  $^{\circ}\text{C}$  an Luft über die Polymerroute ermöglichen.



## 2 Einleitung

### 2.1 Literatur

Siliciumhaltige Gläser haben seit Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts an Bedeutung zugenommen. Eine Reihe herausragender Eigenschaften haben sie für die elektronische Industrie sowie zur Herstellung feuerfester Materialien attraktiv gemacht, wobei sie je nach Einsatzanforderungen immer wieder in Hinsicht auf die Qualität und Leistung verbessert wurden. Schon am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts zeichneten sich  $\text{SiO}_2$ -haltige Materialien durch ihre Hochtemperatureigenschaften aus. Synthetisches  $\text{SiO}_2$  spielt im Alltag meist eine wichtige Rolle. Durch verschiedene Herstellungsverfahren wie Fällungsprozessen ausgehend von Wasserglas oder durch Erzeugung von pyrogenem  $\text{SiO}_2$  in einer Knallgasflamme ausgehend von Chlorsilanen werden  $\text{SiO}_2$ -Gläser hergestellt. Durch ihre vielfältigen Eigenschaften finden sie in diversen Bereichen Anwendung, zum Beispiel werden sie in Farben und Lacken sowie in Kunst- und Klebstoffen einerseits aber auch in modernen Fertigungsprozessen als Zusatz zu Pigmenten in Inkjetpapier-Beschichtungen oder in Halbleitern eingesetzt. Darüberhinaus werden sie in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten, aber auch in Lebensmittelprozessen (Bierklärung) sowie als Abrasivstoff in Zahnpasta verwendet. Um die Schadstoffemission zu reduzieren, werden sie zunehmend als Verstärkung in modernen Autoreifen eingesetzt. Dadurch werden ca. 5 % Treibstoff gespart, die Sicherheit gleichzeitig verbessert und der Rußanteil in den Gummimischungen reduziert.

$\text{SiO}_2$  ist als Einzelkomponente aber auch als Zusatzstoff in der Glasindustrie nahezu unverzichtbar geworden. So wird es mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  vermischt. Dadurch wird eine gezielte Senkung der Schmelztemperatur erreicht, was zu einer erleichterten Verarbeitung und zu verbesserten Eigenschaften des Endproduktes führt.

Dank seiner Festigkeit und hohen Schmelztemperatur ist reines  $\text{SiO}_2$  ein wesentlicher Bestandteil entscheidendes Material für Hochtemperatur- und optische Anwendungen. In der Telekommunikation ist  $\text{SiO}_2$  als Ausgangsstoff zur Herstellung optischer Fasern unverzichtbar. Die Kombination aus

thermischer Stabilität, Festigkeit und UV-Durchlässigkeit macht es zu einem geeigneten Substrat für die Photolithographie. Quarzglas findet in verschiedenen Hochtemperaturanwendungen Verwendung, als Tiegel,-verkleidung in der Stahlaufbereitung, in Gießereien und in der Glasherstellung.

Feuerfeste aus  $\text{SiO}_2$  hergestellte Werkstoffe weisen eine gute Temperaturwechselbeständigkeit auf und sind chemisch beständig gegenüber den meisten Substanzen inklusive hochkonzentrierten Säuren .

Um bessere mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften von  $\text{SiO}_2$ -Gläsern zu gewährleisten, entstand zum ersten Mal die Idee, Kohlenstoff in das Siliciumoxidnetzwerk einzubauen.<sup>1</sup> Ellis versuchte, Kohlenhydratlösungen zu einem porösen  $\text{SiO}_2$ -Glas zuzugeben und auf 1200 °C in einer Inertgasatmosphäre zu erhitzen. Während der Wärmebehandlung konnten sich die Kohlenhydrate zersetzen und der dabei in den Poren zurückgebliebene Kohlenstoff machte das Glas elektrisch leitend. Dabei hing der Widerstand von der Menge, Größe und Form der Kohlenstoffpartikel ab. Um eine bessere Homogenität der Mischungen zu gewährleisten, wurde ein Gemisch aus kolloidaler Kieselerde und Carbonwachs bei ca. 1100 °C und 138 bar gepresst. Eine dichte Glasmasse konnte gewonnen werden.<sup>2</sup> Dieses Glas zeigte eine größere Resistenz gegenüber Entgasungsvorgängen und eine höhere Viskosität als reines  $\text{SiO}_2$ . Das waren sehr bedeutende Befunde, weil die Nützlichkeit von Quarzglas aufgrund der Cristobalit-Bildung auf Temperaturen oberhalb 1000 °C beschränkt ist. Durch eine Imprägnation mit Furfurylalkohol gelang Elmer und Meissner<sup>3</sup> auch der Einbau von Kohlenstoff in ein reines, poröses Siliciumoxidglas. Dieser Alkohol ist dafür gut geeignet, da er in Wasser löslich und stabil ist sowie durch Polymerisation ein nicht flüchtiges Harz bildet, das somit während der Wärmebehandlung (1250 °C in Stickstoffatmosphäre) nicht entgasen kann. Nachdem die OH-Gruppen durch die Anwesenheit von Kohlenstoff aus dem porösen Glas entgast waren, konnte ein deutlicher Anstieg der oberen Kühlttemperatur beobachtet werden. Als eine andere Kohlenstoffquelle wurde SiC zur Herstellung von Mg-Al-Si-O-C-Gläsern benutzt. Diese Gläser zeigten eine Erhöhung der Dichte, des E-Moduls sowie der Vickers-Härte mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt.<sup>4</sup>

Diese Untersuchungen ermöglichten es, die beiden unterschiedlichen Phasen  $\text{SiO}_2$  und C zu mischen ohne Einbau von Kohlenstoff ins Netzwerk. Obwohl

nach thermodynamischen Belegen keine stabile SiCO-Phase existiert, wurde über die Existenz von metastabilen, amorphen SiCO-Phasen mehrfach berichtet.<sup>5-11</sup> So ließen Oxidationsexperimente an SiC die Anwesenheit einer SiCO-Phase zwischen den Siliciumoxid- und SiC-Schichten erkennen.<sup>5-6</sup> SiC-Pulver wurde in einem Temperaturbereich von 400 bis 1500 °C erhitzt und bei verschiedenen Oxidationsbedingungen oxidiert, nachdem es mit HF (Flusssäure) gereinigt worden war. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM), röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Infrarot-Spektroskopie (IR) konnten SiCO-Phasenbereiche nachgewiesen werden. Viele Jahre später wurden diese Ergebnisse nochmals geprüft und bestätigt.<sup>7</sup> Anhand von Röntgenbeugungsaufnahmen, <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-Kernspinresonanz- (NMR), IR-, Raman-Spektroskopie und XPS haben Lipowitz et al.<sup>8</sup> keramische Fasern (NICALON) charakterisiert. Sie fanden heraus, dass die Mikrostruktur aus einer amorphen SiCO-Phase mit eingebetteten  $\beta$ -SiC-Nanokristallen (2,5 bis 4 nm) besteht. Zwei breite Raman-Banden bei 1600 cm<sup>-1</sup> und 1350 cm<sup>-1</sup> deuteten auf Kohlenstoffphasen im Material hin. Bei XPS-Analysen wurde ein Si-2p-Peak aufgenommen, der weder mit SiO<sub>2</sub> noch mit SiC übereinstimmte. Die Bindungsenergie lag zwischen der von SiO<sub>2</sub> und SiC und wurde als Bindungsenergie einer amorphen Oxycarbid-Phase angenommen. Ähnliche Befunde lieferten ein paar Jahre zuvor Untersuchungen an SiC-Fasern (NiCALON), die sich aus SiC, SiO<sub>2</sub>, graphitischem Kohlenstoff und einer SiCO-Zwischenphase zusammensetzten.<sup>9,10-11</sup>

### 2.1.1 Polymer-abgeleitete Keramiken: Precursorroute

Die Aufmerksamkeit vieler Wissenschaftler wurde auf die Precursorroute gezogen, obwohl es ein relativ neues Verfahren ist. Anfang der sechziger Jahre berichteten Chantrell und Popper<sup>12</sup> über die Herstellung nichtoxidischer Keramiken aus molekularen Precursoren. Über die ersten keramischen Materialien aus Polysilazanen, Polysiloxanen und Polycarbosilanen zur Herstellung Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC-keramischer Fasern für Hochtemperaturanwendungen wurde erst Anfang der 70er Jahre berichtet.<sup>13-14</sup> Die Synthese von SiC-Keramiken (Abb.2.1) durch Thermolyse von Polycarbosilanen wurde durch die Pionierarbeiten von Yajima vorgestellt.<sup>15-16</sup>

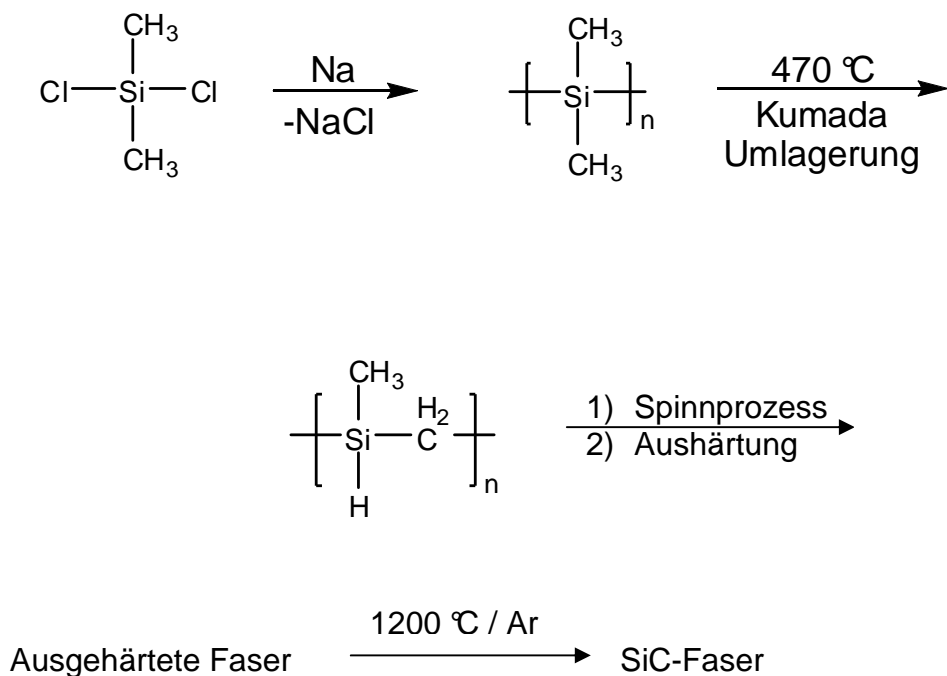


Abb 2-1: Yajima-Verfahren zur Herstellung von SiC-Fasern

Siliciumhaltige Polymere gehören zu den wichtigsten Precursoren für die Herstellung keramischer Werkstoffe wie Fasern, Schäume, Schichten und Teile komplexer Formen. So wurden in den letzten Jahren Polysilane<sup>17-18</sup>, Polycarbosilane<sup>19-23</sup>, Polyorganosilazane<sup>24-27</sup> und Polysiloxane<sup>28-31</sup> als geeignete Polymere für die Keramikherstellung vorgestellt, wobei das Interesse an SiCO- und SiCN-Precursoren immer stärker gewachsen ist.

### 2.1.1.1 SiCN-Precursoren

Krüger und Rochow<sup>32</sup> berichteten über die Synthese von Polycarbosilazanen durch Ammonolyse von Chlorsilanen (Abb. 2.2). Nach der Ammonolyse bzw. Aminolyse werden die Nebenprodukte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{H}_3\text{NR}'\text{Cl}$  gebildet, was einen gewissen Nachteil dieser Routen darstellt. Bevor der Precursor pyrolisiert wird, ist eine Vorvernetzung notwendig, weil die dabei entstehenden Oligomere und niedrigmolekularen Polymere sonst bei der Wärmebehandlung abgasen würden, was zu einer niedrigen keramischen Ausbeute führen würde.<sup>33</sup> Neben den Polycarbosilazanen sind die Polysilylcarbodiimide als Ausgangsmaterialien für SiCN-basierte Keramiken schon in den sechziger Jahren intensiv untersucht worden<sup>34-36</sup>. Organosilylcarbodiimide eignen sich für die Herstellung hochtemperaturstabiler Farbstoffe und Verdichtungsmaterialien, aber auch für die Synthese organischer Cyanamide, Carbodiimide und Heterozyklen.

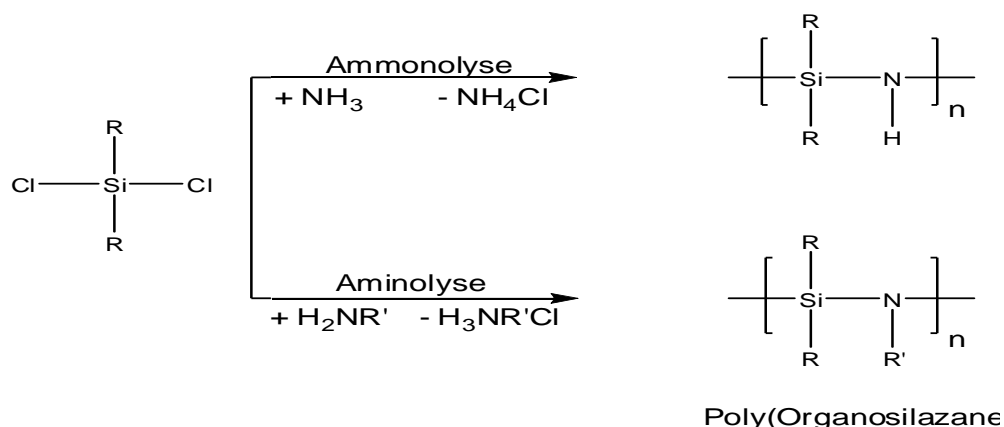
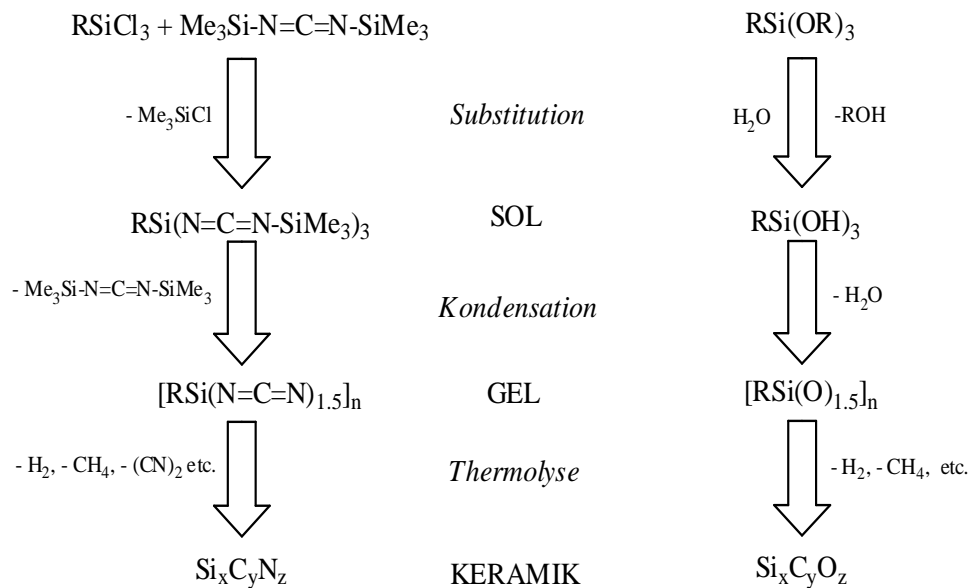


Abb 2-2: Synthese von Polycarbosilazanen aus Chlorsilanen.

Polysilylcarbodiimide, die  $\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Einheiten aufweisen, wurden erstmals von Pump und Rochow<sup>37</sup> durch Metathesereaktionen von Dichlorosilanen und Disilylcyanamiden synthetisiert. Etwa zwanzig Jahre nachdem Klebe und Murray<sup>38</sup> über die Synthese verschiedener Polysilylcarbodiimide mittels Reaktionen von Chlorosilanen mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid berichtet hatten, wurde die Anwendung von Polysilylcarbodiimiden als Precursoren für SiCN-Keramiken entdeckt<sup>39-41</sup>. In diesem Zusammenhang wurden neben den schon bekannten SiC- und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - die Siliciumdicarbodiimid-kristallinen Phasen,  $\text{SiC}_2\text{N}_4$

(alpha und beta) und  $\text{Si}_2\text{CN}_4$  entwickelt, die die ersten im System SiCN waren.<sup>42</sup> Die Synthese von Polysilylcarbodiimiden ausgehend von Chlorsilanen und Bis(trimethylsilyl)carbodiimid wird in Anwesenheit von Pyridin als Katalysator durchgeführt und verläuft ähnlich wie der Sol-Gel-Prozess von Alkoxysilanen (Abb.2.3).



**Abb 2-3: Nichtoxidischer Sol-Gel-Prozess (links), verglichen mit dem oxidischen Gegenpart (rechts) bis hin zum Endprodukt durch die Pyrolyse.**

Die wesentlichen Unterschiede zwischen diesem nichtoxidischen Sol-Gel-Prozess gegenüber der Ammonolyse und Aminolyse von Chlorsilanen bestehen darin, dass der nichtoxidische Sol-Gel-Prozess eine einfachere und kostengünstigere Umsetzung darstellt und eine größere Produktausbeute liefert.

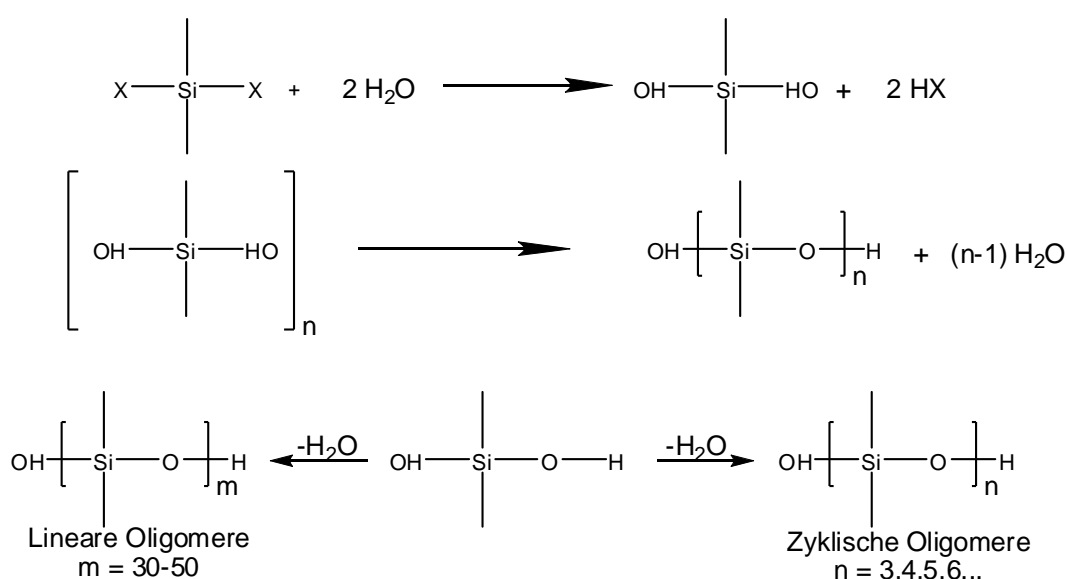
### 2.1.1.2 SiCO-Precursoren

Polysiloxane haben sich durch ihre herausragenden chemischen, physikalischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften als vielseitige Materialien erwiesen und wurden vielen Untersuchungen und Anwendungen unterworfen, um diese Eigenschaften für technische Zwecke auszunutzen. Schon in den vierziger Jahren wurde ein kommerziell erhältliches Precursor für die Synthese von Polysiloxanen in Europa und den USA entwickelt<sup>43-45</sup>. Ihre chemische Struktur wird laufend, je nach Anforderungen, an den funktionellen Gruppen modifiziert. Der makromolekulare Aufbau ist dabei ein Schlüsselfaktor, um neue Eigenschaften zu erzeugen. Durch Anlagerung oder Verknüpfung mehrerer Moleküle können sich Banden, Schichten oder auch dreidimensionale Strukturen wie Kugeln und Käfige bilden, was einen Einfluss auf die optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften haben kann. Der Schlüssel für die Synthese solcher Siloxane liegt darin, Silane mit funktionellen Gruppen miteinander kontrolliert reagieren zu lassen. Die Bildung von Oligomeren wird anschließend durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ermöglicht.

Trotz der großen Auswahl siliciumorganischer Verbindungen gibt es eine begrenzte Anzahl an erhältlichen Produkten. Eine Liste von verschiedenen käuflichen Siloxanen ließ erkennen, dass die verfügbaren, für die Forschung interessanten Produkte sehr kostspielig sind und in begrenzter Auswahl zur Verfügung stehen<sup>46</sup>. Aus diesem Grunde liegt es den Wissenschaftlern nahe, Methoden zu entwickeln, Polysiloxane zu synthetisieren.

### 2.1.1.3 Synthese von Oligo- und Polysiloxanen

Als Ausgangsstoff zur Synthese von Siloxanen wird häufig Dichlordimethylsilan verwendet. Bei der Hydrolyse dieses Chlorsilans wird ein Disilanol erhalten, das nach weiteren Kondensationsreaktionen Oligosiloxane (Disiloxane, Trisiloxane etc.) bildet (Abb. 2.4). In Abhängigkeit vom pH-Wert können die Hydrolyse des Chlorsilans und die Kondensationsreaktionen der Silanol- und Chlorsilanderivate schneller als die Silanol/Silanol-Kondensation ablaufen.



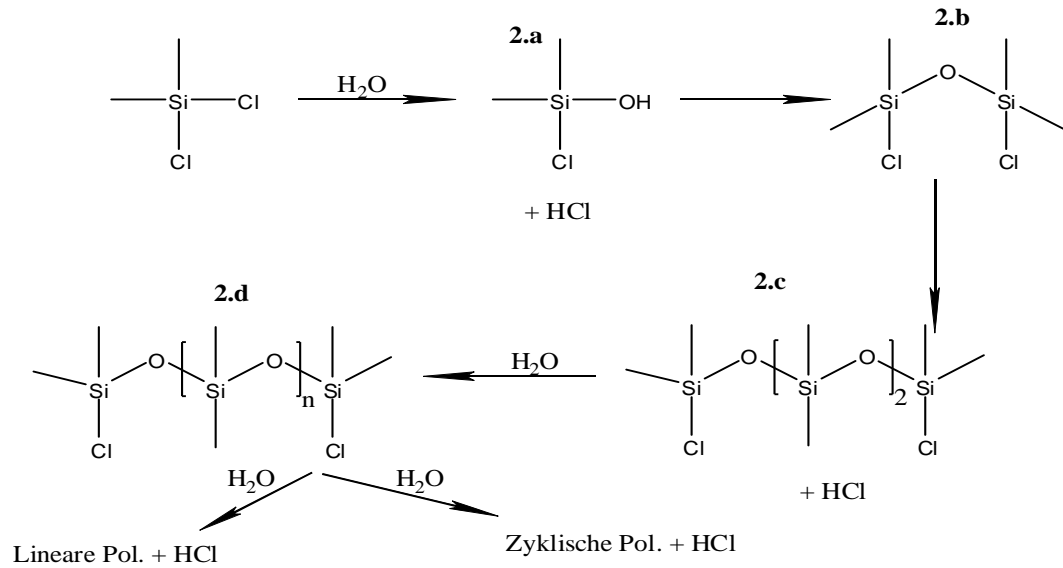
**Abb 2-4: Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen von Organyldichlorsilanen (X = Cl)**

Bei niedrigen Wassermengen führt die Hydrolyse von Dichlordimethylsilan zur Bildung eines Chlorosilanols (Abb. 2.5, Produkt 2.a), das unter Bildung eines Disiloxans sofort dimerisiert, das wiederum zu einem Tetrasiloxan dimerisieren kann (Produkt 2.c). Diese Oligomere können dann entweder zu ringförmigen oder linearen Polysiloxanen wachsen.<sup>47-50</sup>

Beim Einsetzen von tri-funktionellen Silanen ist es auch möglich, Polysilsesquioxane,  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ , zu erhalten. So können siliciumhaltige Precursoren mit verschiedenen Strukturen synthetisiert werden. Durch Hydrolyse von tri- und tetra-funktionellen Silanen erhält man meistens unlösliche Polymere, weil durch Einsatz basischer Katalysatoren Gele in Form



von Pulvern oder Bulk-Materialien gebildet werden. Allerdings werden säurekatalysierte Lösungen zur Herstellung linearer oder verzweigter Polysiloxane verwendet, die sich zum Beispiel zur Herstellung von Fasern gut eignen.



**Abb 2-5: Hydrolyse und Kondensation von Chlorosilan bei geringer Wassermenge**

### **2.1.2 Polymer-Keramik-Umwandlung (Keramisierungsprozess siliciumhaltiger Polymere)**

Schon Anfang der sechziger Jahre präsentierten Ainger und Herbert<sup>51</sup> gefolgt von Chantrell und Popper<sup>12</sup> nichtoxidische Keramiken, die durch Zersetzung polymerer Precursoren während der Wärmebehandlung in Inertgasatmosphäre erhalten wurden.

1983 berichtete Chi<sup>52</sup> über ein durch Sol-Gel-Prozess hergestelltes Glas, ausgehend von Mischungen aus Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Methyltrimethoxysilan, hydrolysiert und mit kolloidalen Aluminiumoxid-Monohydraten und SiO<sub>2</sub>-Füllern gemischt. Nach der Pyrolyse, d.h. der thermischen Zersetzung unter Ausschluss von Sauerstoff in Argonatmosphäre bei 1200 °C nahmen die Gele eine schwarze Färbung an. Diese Gläser zeichneten sich durch ihre gute thermische Stabilität und Kristallisationsbeständigkeit aus. Auslagerungsexperimente zeigten, dass sogar nach 6 Stunden unter Argon bei 1250 °C keine Kristallisation eintrat. Erst nach einer Haltezeit von 5 Stunden bei 1450 °C kristallisierten  $\beta$ -SiC und Cristobalit aus. Es ist im Jahr 1989 gelungen durch einen Sol-Gel-Prozess und anschließende Pyrolyse von Siloxan-Copolymeren SiCO herzustellen<sup>53</sup>. Die benutzten Precursoren waren Gele, die nach Hydrolyse- und Polykondensationsprozessen an einer Mischung aus Tetraethoxysilan und Dimethyldiethoxysilan synthetisiert wurden. Durch einen Pyrolysevorgang bei 1000 °C wurden die Polymere in SiCO-basierte Keramiken umgewandelt. Der Übergang vom Polymer zur Keramik wurde durch verschiedene Charakterisierungsmethoden untersucht: thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit in situ Massenspektrometrie sowie NMR- und IR-Spektroskopie. NMR-Untersuchungen konnten die Anwesenheit sowohl von Si-C- als auch Si-O-Bindungen im Netzwerk bis etwa 900 °C nachweisen. Zwei Hauptvorgänge wurden während der Pyrolyse unterschieden: zwischen 400 und 650 °C finden Umlagerungsprozesse zwischen Si-O- und Si-C-Bindungen statt, begleitet vom Ausgasen niedrigmolekularer Siloxane. Im Temperaturbereich von 650 bis 1000 °C erfolgt der Übergang vom organischen Netzwerk zum anorganischen Material, wobei C-H-, Si-C- und auch einige Si-O-Bindungen gebrochen werden und die Entwicklung von Methan, Wasserstoff und Wasser beobachtet wird. Die

Wärmebehandlung führt dann oberhalb 1000 °C in inerter Gasatmosphäre zur Bildung amorpher Si-C-O- und „freier“ Kohlenstoffphasen. SiCO-Keramiken, die nach der Pyrolyse bei 1200 °C erhalten wurden, waren röntgenamorph. <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren ließen die Anwesenheit von Si-Einheiten erkennen, die SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und SiCO<sub>3</sub> zuzuordnen waren. Erst nach der Wärmebehandlung oberhalb 1400 °C konnten kristalline SiC-Bereiche mittels TEM ermittelt werden.

Eine Reihe Precursoren wurden von Zhang und Pantano<sup>54</sup> zur Herstellung von SiCO-Keramiken untersucht. Methyl-, Ethyl-, Propyl- bzw. Phenyl-trimethoxysilane wurden in Wasser und Ethanol in Anwesenheit von HCl hydrolysiert. <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR und TGA-Untersuchungen zeigten, dass die Methoxy-Gruppen hydrolysiert wurden, d.h. in den Gelen nicht mehr zu finden waren, während die Alkyl-Gruppen, die direkt an Silicium gebunden waren, erhalten blieben. <sup>29</sup>Si-NMR-Daten bewiesen, dass die Si-C-Bindungen, die in den Gelen vorlagen, nach der Wärmebehandlung wieder zu finden waren. Das bedeutet, dass sich die SiCO-Struktur schon während der Synthese gebildet hatte. Außerdem waren die SiCO-Keramiken laut TGA-Ergebnissen stabil unter Argon bis 1000 °C stabil und gegen Oxidation an der Luft resistent.

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub>-Gläsern durch den Einbau von Kohlenstoff ließ sich anhand verschiedener Kennwerte feststellen<sup>55</sup>. Bei SiCO-Keramiken konnten E-Modul-Werte bis 110-120 GPa ermittelt werden. Die Änderung dieser Eigenschaften könnte auf die Mikrostruktur zurückzuführen sein. In der Arbeit von Scarmi et al<sup>56</sup> wurde ein Modell vorgeschlagen, in dem Graphenstrukturen für die Erhöhung der Viskoelastizität verantwortlich sind. Ein paar Jahre zuvor führten Rouxel et al<sup>57</sup> Kriechexperimente an SiCO-Proben durch und stellten fest, dass die Viskosität dieser Keramiken ungefähr zwei Größenordnungen höher als die des reinen SiO<sub>2</sub>-Glases lag. Diese Befunde waren darauf zurückzuführen, dass die Abscheidung von β-SiC-Nanokristallen zu einem Anstieg des Fließwiderstandes und somit der Viskosität führt, und dies vor allem bei Proben mit hohem Kohlenstoffanteil.

In ersten Arbeiten wurde an Polysiloxangelen die Abhängigkeit des Anteils an freiem Kohlenstoff von der chemischen Struktur des Ausgangsmaterials untersucht<sup>58</sup>. Es wurden verschiedene Gele mit unterschiedlichen Substituenten

am Silicium ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{H}$ ), aber mit einem gleichen C/Si-Verhältnis untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass bei gezielter Auswahl der eingesetzten funktionalisierten Alkoxysilane der freie Kohlenstoffanteil herabgesetzt werden kann, sodass eine nahezu „reine“ Si-C-O-Phase erhalten werden konnte. In der Tat beeinflussen die Menge und Art der Kohlenstoffbindungen, die im Precursor eingebaut sind, den Anteil der Kohlenstoffphase nach der Pyrolyse<sup>59</sup>. Gele der allgemeinen Formel  $[\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_a(\text{OEt})_b(\text{Et})_{0.15}\text{O}_c]_n$  wurden mittels Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen von Chlor-substituierten Polycarbosilanen synthetisiert. Untersuchungen der daraus hergestellten Keramiken zeigten, dass ein größerer Kohlenstoffanteil in der Keramik erhalten blieb, wenn die Kohlenstoffatome im Precursor an zwei und nicht an einem Sauerstoffatom gebunden waren. So wurde nach der Pyrolyse von „ $\text{CH}_2\text{SiO}$ “-Precursoren fast doppelt soviel karbidischer Kohlenstoff ( $\text{CSi}_4$ ) gemessen als mit  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ -Gelen als Ausgangsmaterial. Mittels thermogravimetrischer Analyse, Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie konnte schon vor über zehn Jahren die Abhängigkeit sowohl der keramischen Ausbeute als auch der chemischen Zusammensetzung der Keramik von der chemischen Struktur des Ausgangspolymers gezeigt werden. Polysilsesquioxane mit unterschiedlichen Phenyl:Methyl-Verhältnissen wurden vor und nach der Pyrolyse bei  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht<sup>60</sup>. Die rheologischen Eigenschaften, die keramische Zusammensetzung sowie die Ausbeute spiegelten die Phenyl:Methyl-Verhältnisse im Precursor wieder. Ein höherer Kohlenstoffanteil wurde für phenylreiche Proben gemessen. Außerdem wurde ein Massenverlust von 37 % für Copolymere festgestellt, deren funktionelle Gruppen zu 100 % durch Phenyl-Gruppen besetzt waren. Anders verhielt es sich bei den zu 30 % mit Phenyl-Gruppen besetzten Polysilsesquioxanen: ihre TGA-Kurven ließen eine 75 %-ige keramische Ausbeute erkennen. Außerdem ließ sich eine zusätzliche Abscheidung von amorphem  $\beta\text{-SiC}$  in den Phenyl-reichen Precursoren nachweisen<sup>61</sup>. Untersuchungen an Polysiloxan-Precursoren deuten auf einen klaren Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffanteil in den Ausgangspolymeren und der Menge an C-Si-Bindungen in der resultierenden SiCO- Keramik hin<sup>62-63</sup>, was auch einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat<sup>64</sup>. Die chemischen Verschiebungen in den  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren dieser Keramiken zeigten eine größere Menge an karbidischem

Kohlenstoff mit abnehmendem Sauerstoffanteil in den Gelen. So konnte der freie Kohlenstoff durch ein equimolares C:Si-Verhältnis im Gel reduziert werden.<sup>65-66</sup> Vernetzte Polycarbosilan/Siloxan-Copolymere wurden durch einen Sol-Gel-Prozess synthetisiert und pyrolysiert. Es wurden sowohl lineare als auch verzweigte Polymere hergestellt und der Einfluss des molekularen Aufbaus auf die Mikrostruktur nach der Pyrolyse untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass langkettige Gele während der Pyrolyse kollabierten, bzw. schrumpften. Anders war es bei den hochverzweigten Polymeren. Sie behielten ihre Oberflächenbeschaffenheit bis zu Temperaturen über 900 °C<sup>67</sup>. Es gelang, ein Modell zu entwerfen, für das die Annahme aufgestellt wurde, dass alle Si- und O-Atome der Polysiloxanhauptkette quantitativ in der Keramik wieder zu finden seien. Diese Annahme wurde durch thermogravimetrische Messungen untermauert, weil während der Temperaturbehandlung keine sauerstoff- und siliciumhaltigen flüchtigen Fragmente identifiziert wurden<sup>68</sup>. Neuere Arbeiten von Latournerie et al<sup>69</sup> befassten sich mit der thermischen Stabilität von SiCO-Keramiken nach der Pyrolyse von Polysiloxangelen. Je nach Ausgangszusammensetzung der Precursoren wiesen die Keramiken entweder einen C- oder einen Si-Überschuss auf. Bei Proben mit hohem C-Anteil würde die C-Phase mit SiO<sub>2</sub> reagieren unter Bildung von SiC und CO (carbothermische Reduktion).

### 2.1.3 Das quaternäre System: SiBCO

Der Einbau von Bor in das SiCO-Netzwerk wurde 1998 durch Soraru et al.<sup>70</sup> durchgeführt. Dabei wurden Sol-Gel-Lösungen aus Triethoxysilan und Methyl-diethoxysilan mit einer Triethylboratlösung umgesetzt. Nach der Gelierung wurde das Gel pyrolysiert und mittels MAS-NMR, FT-IR und XRD charakterisiert. NMR-Untersuchungen zeigten, dass das Material aus einem amorphen SiBCO-Netzwerk bestand, in dem SiCO-Einheiten und  $=B-O-B=$ - sowie  $=B-O-Si\equiv$ -Brücken vorlagen. Die Abscheidung feiner  $\beta$ -SiC-Kristallite tritt erst ab 1500 °C ein. Etwa zur gleichen Zeit berichteten Wooton und Lewis<sup>71</sup> über die Synthese von Si-B-C-O-Keramiken aus borhaltigen Siliciumalkoxid-Gelen. <sup>29</sup>Si-MAS-NMR von pyrolysierten Proben geben schon bei 1000 °C einen Hinweis darauf, dass der Kohlenstoff in das Netzwerk in Form von  $[CSiO_3]$ - und  $[C_2SiO_2]$ -Einheiten eingebaut wurde. <sup>11</sup>B-MAS-NMR-Spektren zeigten Verschiebungen, die  $BO_3$ -Einheiten zuzuordnen waren. Bei Temperaturen oberhalb 1500 °C wurden außer  $\beta$ -SiC keine anderen kristallinen Phasen identifiziert. Untersuchungen an modifizierten  $SiO_2-B_2O_3$  Gelen zeigten einen hohen Anteil an  $=B-O-Si\equiv$ -Bindungen bei erhöhtem pH-Wert der Lösung während der Hydrolyse<sup>72</sup>. FT-IR-Ergebnisse zeigten, dass die Si-CH<sub>3</sub>-Banden mit steigender Pyrolysetemperatur immer stärker abnahmen, während die B-O-Si-Bindungen erhalten blieben. Interessanterweise deuteten <sup>11</sup>B-MAS-NMR-Spektren während der Pyrolyse auf die Bildung von B-C- und B-O-Bindungen hin, sodass nach der Wärmebehandlung  $BC_xO_{3-x}$ -basierte und SiCO-Bereiche nebeneinander vorlagen. Außerdem führte der Einbau von Bor zur Erhöhung der keramischen Ausbeute auf etwa 80 %.<sup>73</sup> Analytische Untersuchungen an porösen SiBCO-Materialien ergaben, dass ihr Boranteil proportional mit dem Gehalt an eingesetztem Tetraethylborat in den Ausgangsgelen zunimmt.<sup>74</sup> Anhand der XRD-Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass sich das Kristallisationsverhalten SiBCO- deutlich von dem der SiCO-Keramiken unterscheidet<sup>75</sup> Die bevorzugte  $\beta$ -SiC-Kristallisation in SiBCO-Keramiken war von der Bildung trigonaler  $B(OSi)_3$  Einheiten begleitet. Liebau et al.<sup>76</sup> berichteten über die Synthese neuartiger, amorpher SiBCO-Keramiken. Die Reaktion von 1,3,5,7-Tetramethyl-1,3,5,7-tetravinylcyclotetrasiloxan mit einem Borandimethylsulfid-Komplex ermöglichte den Einbau von Bor in das SiCO-

basierte Netzwerk durch die Polymerroute. Röntgendiffraktogramme dieser Materialien zeigten, dass nach der Pyrolyse bei 1100 °C die Bildung von Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) und freiem Kohlenstoff unterdrückt wird und erst oberhalb 1200 °C die einzige kristalline Phase  $\beta$ -SiC ist. Dieser Befund ist von großer Bedeutung, da die Bildung von Cristobalit zu Spannungen im Material führen kann und dadurch entstehende Risse die mechanischen Eigenschaften und die Oxidationsbeständigkeit beeinträchtigen können. Anhand von RAMAN-Untersuchungen an borhaltigen SiCO-Keramiken fanden Klonczynski et al.<sup>77</sup> heraus, dass diese Keramiken einen im Vergleich zu borfreien Materialien niedrigeren Anteil an freiem Kohlenstoff aufwiesen. Demzufolge konnte der Zusammenhang zwischen Bor-Anteil und elektrischen Eigenschaften festgestellt werden. Messungen des elektrischen Widerstandes zeigten, dass die borhaltigen Proben einen höheren elektrischen Widerstand aufwiesen als die reinen SiCO-Keramiken. Der Grund liegt darin, dass das SiBCO-Netzwerk eine höhere Beständigkeit gegenüber elektrischer Ermüdung aufweist, was zu konstanteren elektrischen Eigenschaften als bei SiCO führt. Der Einbau von Bor in das keramische SiCO-basierte Netzwerk zeigt sich außerdem als vorteilhaft für thermomechanische Anwendungen, wie zum Beispiel als Fasern in keramischen Verbundwerkstoffen (CMCs)

#### **2.1.4 Keramische Fasern**

Keramische Fasern zeichnen sich durch folgende Vorteile gegenüber anderen Werkstoffen aus:

- hohe mechanische Festigkeit (hohe Zugfestigkeit und hoher E-Modul)
- thermomechanische Beständigkeit (hoher Kriechwiderstand)
- chemische Resistenz
- kleiner Durchmesser (verleiht dem Werkstoff eine hohe Dehnbarkeit)

Mikrostrukturelle Untersuchungen an polymerabgeleiteten Keramiken (PDC) und keramischen Fasern haben gezeigt, dass die spezifischen Eigenschaften dieser Werkstoffe sehr stark von der Zusammensetzung und dem molekularen Aufbau der polymeren Precursoren abhängen.<sup>78-80</sup>

Durch das wachsende Interesse an keramischen Fasern wurden sie in den letzten Jahren intensiv untersucht. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Sauerstoff-Anteile lassen Sie sich in oxidische und nichtoxidische einteilen.<sup>8,81-86</sup>

#### 2.1.4.1 Oxidische Keramikfasern

Oxidische Fasern bestehen hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$ , das mit anderen Oxiden, wie  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u.a., versetzt ist. Oxidische Fasern finden sowohl als Isolatoren als auch als Verstärkungsmaterialien Anwendung. Die Entwicklung feuerfester Fasern geht in die vierziger Jahre zurück<sup>87</sup>. Das Ausgangsmaterial für ihre Herstellung ist meistens Kaolin, auch „Porzellanerde“ genannt ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Eine andere Route besteht im Mischen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ .  $\text{SiO}_2$ -basierte Fasern können aus der Schmelze versponnen werden, während nicht- $\text{SiO}_2$ -basierte über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Über die Jahre hat (allerdings) der Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den oxidischen Fasern zugenommen, weil dadurch die Feuerfestigkeit erhöht werden kann. Diese Fasern werden Alumosilikat-basierte, feuerfeste keramische Fasern, abgekürzt RCF (Refractory Ceramic Fibers) genannt. Obwohl sich die Sol-Gel-Synthese oxidischer keramischer Fasern als kostspieliger als das Schmelzspinnverfahren herausgestellt hat, wird sie vorwiegend für die Herstellung oxidischer Fasern eingesetzt, da dadurch Grünfasern bei niedrigen Temperaturen versponnen und gehandhabt werden können. Seitdem das Sol-Gel-Verfahren der RCF patentiert wurde, haben eine Reihe von Faserherstellern, vor allem in den USA, England und Japan oxidische Fasern durch die Sol-Gel-Synthese produziert<sup>88</sup>.

1973<sup>89</sup> entwickelte die Firma ICI  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -basierte Kurzfasern (SAFFIL, Durchmesser 3  $\mu\text{m}$ , 97 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 3 %  $\text{SiO}_2$ ), die als Isolatoren bei Temperaturen bis zu 1600 °C eingesetzt werden können. Durch das wachsende Interesse an der Feuerfestigkeit von „Metal Matrix Composites (MMC)“ wurde SAFFIL als Verstärkungsmaterial für Aluminium- und Leichtmetalllegierungen bei vielen Konzernen wie TOYOTA eingesetzt.

Die ersten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -basierten Langfasern wurden von der Firma 3M unter dem Namen NEXTEL produziert. Sie sind röntgenamorph, bestehen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , und werden nur bei Temperaturen bis 1000 °C eingesetzt (Tab. 2.1). DUPONT produzierte die ersten polykristallinen Langfasern (FP-Faser, die zu



99 % aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen. Auch  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -basierte Langfasern (80 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{ZrO}_2$ ) wurden produziert.<sup>90</sup> Hierbei führte die Anwesenheit von  $\text{ZrO}_2$ , im Vergleich zu den  $\text{ZrO}_2$ -freien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasern zu einer höheren Raumtemperaturfestigkeit, einer niedrigeren Kornbeweglichkeit und somit zu einem langsameren Korngleiten und Kornwachstum bei erhöhten Temperaturen. Während der achtziger Jahre entwickelte die japanische Firma Sumitomo die ALTEX Fasern (85 %  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 15 %  $\text{SiO}_2$ ) mit einem deutlich niedrigeren E-Modul als dem von reinen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Fasern. NEXTEL 610-Fasern von gleichem Durchmesser wie ALTEX aber mit doppeltem E-Modul wurden einige Jahre später von 3M entworfen<sup>91</sup>. NEXTEL 440 hingegen setzte sich anders zusammen, und zwar aus zeigte dagegen eine andere Zusammensetzung aus nano  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingebettet in eine  $\text{SiO}_2$ -amorphe Phase. Sie werden als Verstärkungsmaterial für Mullit verwendet benutzt. Die drei oxidischen Fasern NEXTEL 720, NEXTEL 650 und YAG (Yttrium Aluminium Garnet) wurden auf ihre Hochtemperaturbeständigkeit untersucht<sup>92</sup>. Sie zeigten hohe Zugfestigkeitswerte zwischen 2 und 3,3 GPa, sogar bei Temperaturen über 1000 °C, wie thermomechanische Untersuchungen ergaben. Dai *et al.*<sup>93</sup> berichteten über die Zusammenhänge zwischen der chemischen Stabilität und der Kristallinität von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Fasern. XRD- und FT-IR-Ergebnisse zeigten, dass die Fasern bei der Kalzinierung unter 1400 °C keine Phasenumwandlung erfuhren. In diesem Zusammenhang wurden Alumino-Borate auf ihre thermische Stabilität von Ray, Al-Hakam und El-Sharkawy untersucht.<sup>94-95</sup> Die hergestellten Proben wiesen in Luft bei Temperaturen bis zu 1400 °C eine ausgeprägte thermische Beständigkeit auf. In Tab. 2.1 ist eine Zusammenfassung der kommerziellen oxidischen Fasern dargestellt.<sup>96</sup>

Tab.2.1: Kommerzielle oxidische Fasern und ihre Eigenschaften<sup>96</sup>

Trade name	Manufacturer	Composition (Wt%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Grain size (μm) Microstructure	Diameter (μm)	Process	Elastic Modulus (GPa)	WAK (ppm/°C)
Fiber FP	DuPont	>99 % $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.92	0.5	20	Slurry spinning	380	-9
PRD-166	DuPont	~80 % $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ~20 % ZrO <sub>2</sub>	4.2	0.5 ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 0.1-0.3 (ZrO <sub>2</sub> )	20	Slurry spinning	380	-9
Nextel 312 3M	3M	62 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24 % SiO <sub>2</sub> 14 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	<0.5 mullite in glass	10-12	Sol-Gel	150	3
Nextel 720 3M	3M	85 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 % Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4	<0.5 $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + mullite	10-12	Sol-Gel	260	6
Nextel 550 3M	3M	73 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 27 % SiO <sub>2</sub>	3.03	<0.5 $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + glass	10-12	Sol-Gel	193	5.3
Nextel 610 3M	3M	0.2-0.3 % SiO <sub>2</sub> 0.4-0.7 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >99 % $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.88	0.1	14	Sol-Gel	373	7.9
Almax	Mitsui Mining	>99 % $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.6	0.4	10	Slurry spinning	210	8.8
Altex	Sumimoto	85 % $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15 % SiO <sub>2</sub>	3.2	0.02 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in glass	16	Sol-Gel	193	7.9
Saphikon	Saphikon	100 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.96	Single-crystal $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	film-fed growth	470	9

#### 2.1.4.2 Nichtoxidische Keramikfasern

Nichtoxidische Keramikfasern sind sowohl als Hochtemperatur-Materialien als auch als Verstärkungselemente in Kompositmaterialien, den sogenannten Keramik-Matrix-Verbundwerkstoffen oder CMC's (Ceramic Matrix Composites), von großer Bedeutung (Tab.2.2). Das am meisten verbreitete Herstellungsverfahren von Fasern ist der Schmelzspinnprozess. Dabei wird eine homogene Schmelze durch eine Spinndüse extrudiert. Diese Technik ist beispielsweise bei der Herstellung von Kunstfasern sehr verbreitet. Der Unterschied bei der Herstellung keramischer Fasern liegt darin, dass sehr hohe Temperaturen zum Erreichen der Schmelze erforderlich sind, wobei Kristallisationsvorgänge auftreten und das Verspinnen zu Fasern erschweren können. Andere Prozesse wie die Sol-Gel-Methode oder das Lösungsspinnen wurden in früheren Jahren intensiv erforscht<sup>97</sup>

In Tab.2.2 ist eine Zusammenfassung der kommerziell verfügbaren nichtoxidischen keramischen Fasern zu sehen.<sup>96</sup>

1975 berichteten Yajima et al.<sup>98</sup> über einen Trockenspinnprozess zur Herstellung von SiC-Fasern (Nicalon<sup>®</sup> Nippon Carbon, Japan). Durch die Pyrolyse unter Argon von Organosilanen,, ausgehend von Dodecamethylcyclohexasilan erhielten sie  $\beta$ -SiC-Fasern mit hoher Festigkeit. Allerdings handelte es sich nicht um reine  $\beta$ -SiC-Fasern, da während der Härtung an Luft Sauerstoff eingebaut wurde (etwa 10 Gew.-%). Die erhaltenen Fasern setzten sich aus  $\beta$ -SiC, freiem Kohlenstoff eingebettet in eine SiCO-Matrix<sup>9</sup> zusammen. Thermomechanische Untersuchungen zeigten, dass die Festigkeit dieser Fasern oberhalb 1200 °C aufgrund ihrer Zersetzung unter Entwicklung von SiO und CO stark abfiel.<sup>99</sup>

Die zweite Generation von SiC-Fasern Hi-Nicalon<sup>®</sup> ist sauerstofffrei, da sie mittels eines Elektronenstrahls und unter Sauerstoffausschluss ausgehärtet werden. Der Überschuss an Kohlenstoff führt zu gesteigerter Beständigkeit aber zu verminderter Kriechresistenz.<sup>100-101</sup> Um eine nahezu reine SiC-Faser, ohne freien Kohlenstoff zu erhalten, wurde sie unter Wasserstoff pyrolysiert. Dabei wurde der überschüssige Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen entfernt und Fasern (Hi-Nicalon<sup>®</sup> type S Nippon Carbon, Japan) der Zusammensetzung SiC<sub>1.05</sub> konnten hergestellt werden<sup>102</sup>.

Der Einbau von Aluminium in das Si-C-Netzwerk durch Ishikawa et al.<sup>103</sup> führte zu SiCAI Fasern, die bis zu einer Temperatur von 2200 °C stabil sind. Ihre Herstellung erfolgt durch einen Schmelzspinnprozess eines Polyaluminocarbosilans und anschließendes Sintern bei 1800 °C. Diese Fasern weisen eine hohe Bruchfestigkeit auf und zeigen keine Zersetzung bei Temperaturen bis zu 1900 °C unter Inertgas und bis zu 1000 °C an Luft. Außerdem sind die Kriechbeständigkeit und die Festigkeit in alkalischen Medien höher als im Falle herkömmlicher Fasern. Baldus, Jansen und Sporn<sup>81</sup> entwickelten SiBN<sub>3</sub>C-Fasern aus einem Methylpolyborosilazan. Die Fasern zeigen sehr gute Hochtemperaturstabilität bis 1800 °C und eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber flüssigem Silicium, was für die Infiltration bei der CMC-Produktion von Vorteil ist.

Miele und Bernard.<sup>86</sup> präsentierten neue Bor-modifizierte Polysilazane für die Herstellung von SiBCN-Fasern. Die Synthese eines spinnfähigen Polymers erfolgt durch Hydroborierung von Dichloromethylvinylsilan und anschließende Aminolyse. Nach einem zusätzlichen Härtungsschritt in Ammoniakatmosphäre bei 200 °C und anschließender Pyrolyse bei 1400 °C unter Stickstoff können SiBCN-basierte Fasern (Si<sub>3,0</sub>B<sub>1,0</sub>C<sub>5,0</sub>N<sub>2,4</sub>, mit einem Durchmesser von 23 µm) erhalten werden. Die Fasern weisen einen E-Modul von 172 GPa auf und bleiben bis 1500 °C stabil, wobei ab 1200 °C an Luft eine Massenzunahme aufgrund einer passiven Oxidation auf der Faseroberfläche beobachtet wird. Vor kurzem haben Peña-Alonso und Soraru<sup>104</sup> über Borosiloxangele als Precursoren für SiBCO-Fasern berichtet. Während der Gelierung eines Sols bestehend aus Methyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan und Borsäure können Fasern herausgezogen werden. Die Spinnbarkeit wird dabei durch den Einsatz von  $-(CH_3)_2SiO$ -Einheiten bzw. die Bildung linearer Oligomere erleichtert. Nach der Pyrolyse bei 1000 °C können rissfreie Fasern mit einem Durchmesser von ca. 10 µm erhalten werden.

Tab.2.1: Kommerzielle nichtoxidische Fasern und ihre Eigenschaften<sup>96</sup>

Trade name	Manufacturer	Composition (wt%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Grain size (μm) Microstructure	Diameter (μm)	Process	Elastic Modulus (GPa)	WAK (ppm/°C)
Nicalon NL200	Nippon-Carbon	57 % Si 31 % C 12 % O	2.55	5 nm β-SiC in SiOC amorphous phase	14	polymer pyrolysis	220	-
Hi Nicalon	Nippon-Carbon	62 % Si 32 % C 0.5 % O	2.74	~10 nm β-SiC, C	14	polymer pyrolysis	270	-
Hi Nicalon S	Nippon-Carbon	68.9 % Si 30.9 % C 0.2% O	3.10	~20 nm β-SiC, C	12	polymer pyrolysis	420	-
Tyranno Lox M	Ube	55.4% Si 32.4% C 10.2 % O 2 % Ti	2.48	~2 nm	11	polymer pyrolysis	187	3.1
Tyranno ZM	Ube	55.3% Si 33.9% C 9.8 % O 1.0 % Zr	2.48	~2 nm	11	polymer pyrolysis	192	-
Sylramic	Dow-Corning	66.6% Si 28.5% C 2.3 % B 2.1 % Ti 0.8 % O 0.4 % N	3.0	0.1-0.5 β-SiC, 0.05 TiB <sub>2</sub>	10	polymer pyrolysis and sinter	380	5.4 (20- 1320°C)
SiBN(C)	Bayer	SiBN <sub>3</sub> C with 1-3 % O	1.8-1.9	amorphous	8-14	melt spin polymer annealing	358	3.5
SCS-6	Textron	SiC on C	3.0	0.04-0.1 \β-SiC on C core	140	CVD on C	390	4.6
UF SiC	Univ. of Florida/3M	SiC, 1,17 % O	2.7	<0.05 μm β-SiC, amorphous C	10-12	polymer pyrolysis	210-240	-

### 2.1.5 Rheologie: Einführung und theoretischer Hintergrund

Der Begriff Rheologie setzt sich aus *rhei* „fließen“ und *logos* „Lehre“ zusammen. Die Rheologie ist somit die Wissenschaft, die sich mit dem Verformungs- und Fließverhalten von Materie unter Wirkung äußerer Kräfte beschäftigt. Sie umfasst Teilgebiete der Elastizitätstheorie, Plastizitätstheorie als auch der Strömungslehre und wird daher als interdisziplinäres Fach angesehen.

Heraklit von Ephesos (540-480 v. Chr.) lehrte, dass das ganze Universum in Bewegung sei und drückte dies mit dem berühmt gewordenen Ausdruck: „panta rei – alles fließt“ aus. Der Begriff „fließen“ ist jedoch nicht immer mit einem makroskopisch beobachtbaren Vorgang verknüpft, da die Beobachtungszeit des menschlichen Auges kürzer sein kann als die Relaxationszeit des Stoffes. Die Plattenbewegungen und das Fließen der Gebirge werden zum Beispiel vom Menschen nicht wahrgenommen.<sup>105</sup> So etablierte Reiner<sup>106</sup> die Deborah-Zahl  $D = \text{Relaxationszeit} / \text{Beobachtungszeit}$  in Anlehnung an die Aussage von Deborah: „Die Berge zerflossen vor dem Herrn...“, Die Bibel (Richter 5,5). Demnach sind die Berge im Angesicht Gottes in Bewegung, während sie menschlichen Beobachtern als fest erscheinen.

Im 17. Jahrhundert stellten Robert Hooke in seinem Buch „Micrographia“ und Isaac Newton in seiner Arbeit „Philosophiae Naturalis Principia Mathematica“ die rheologischen Grundkörper dar: der Hooke'sche Festkörper und die Newton'sche Flüssigkeit.

Heute ist die Rheologie in vielen Bereichen der Forschung und Entwicklung im Ingenieurwesen, der Geophysik, Chemie, Pharmazie und Physiologie nicht mehr wegzudenken. So wird zum Beispiel ein Klebstoff, um eine Oberfläche zu benetzen, von seinen rheologischen Eigenschaften geprägt. Die Hämorheologie (Wissenschaft von den Fließeigenschaften des Blutes) gewinnt im Laufe der Jahrzehnte an Bedeutung in der Medizin. Im Ingenieurwesen zeichnet sich die Rheologie durch ihre enorme Wichtigkeit in der Entwicklung polymerer Materialien aus.

### 2.1.5.1 Rheometertypen

Für die Untersuchungen rheologischer Eigenschaften werden folgende Rheometertypen eingesetzt: Kapillarviskosimeter, Kugelfallrheometer, Rotations- und Oszillationsrheometer (Kegel-Platte- oder Platte-Platte-Konfiguration).<sup>107</sup>

Mit dem **Kapillarviskosimeter** misst man den Druckabfall bei konstanter laminarer Strömung längs einer Kapillare. Die treibende Kraft kann die Schwerkraft oder Druckdifferenz sein. Dazu saugt man die zu untersuchende Lösung von einem tiefer gelegenen Reservoir durch eine Kapillare in ein höher gelegenes Reservoir. Wenn die Lösung die obere Lichtschranke erreicht hat, wird die Saugkraft abgeschaltet. Die Lösung fließt unter dem Einfluss der Gravitationskraft an einer unteren Lichtschranke vorbei in das untere Reservoir zurück. Die Zeit, in der ein bestimmtes Volumen die Kapillare zwischen den beiden Lichtschranken passiert, wird gemessen. Daraus lässt sich die kinematische Viskosität berechnen.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = K \cdot \Delta t \quad (1)$$

$\nu$  = kinematische Viskosität,  $\eta$  = dynamische Viskosität,  $\rho$  = Dichte,

$K$  = Gerätekonstante,  $\Delta t$  = Zeit, die das Volumenelement  $\Delta V$  benötigt, um die Strecke zwischen den beiden Lichtschranken zurückzulegen

Die Viskosität einer Flüssigkeit wird mit dem **Kugelfallrheometer** durch die Laufzeit einer Kugel bestimmt. Wenn ein Körper in einer Flüssigkeit fällt, wird er durch die Schwerkraft beschleunigt aber gleichzeitig durch den Reibungswiderstand abgebremst. Es stellt sich nach kurzer Zeit eine konstante Geschwindigkeit ein. Gemessen wird die Zeit, die eine Kugel für eine bestimmte Strecke zwischen zwei Markierungen benötigt. Die dynamische Viskosität berechnet sich dann wie in Gleichung 2 aus:

$$\eta = (\delta_K - \delta_{Fl}) \cdot \Delta t \quad (2)$$

$\eta$  = dynamische Viskosität,  $\delta_K$  = Dichte der Kugel,  $\delta_{Fl}$  = Dichte der Flüssigkeit

$\Delta t$  = Zeit, die die Kugel für eine bestimmte Strecke benötigt.

Der Unterschied zwischen dem Rotations- und dem Oszillationsrheometer liegt darin, dass beim Rotationsrheometer eine konstante Scherung in die Substanz eingebracht wird, während das Oszillationsrheometer eine schwingende Bewegung der Messgeometrie mit kleiner Amplitude ermöglicht. Der wesentliche Vorteil dieser Messmethode liegt darin, dass die Wechselwirkungen der inneren Strukturkräfte analysiert werden können, ohne dabei die Struktur der Substanz zu zerstören. Daher wurden die in dieser Arbeit vorgenommenen rheologischen Messungen mit einem Oszillationsrheometer durchgeführt. Bei den Rotations- und den Oszillationsrheometern unterscheidet man zwischen Kegel-Platte-Rheometer und Platte-Platte-Rheometer.

Das **Kegel-Platte-Rheometer** besteht aus einer ebenen Platte mit dem Radius  $r$  und einem stumpfen Kegel, die coaxial zueinander angeordnet sind. Dabei liegt die Kegelspitze im Zentrum der Kreisplatte. Der Spalt zwischen Platte und Kegelspitze ist der Scherspalt mit dem Winkel  $\alpha$ , in den die zu untersuchende Substanz eingebracht wird. Wenn die Kegeloberfläche und die Fläche der Platte etwa gleich groß sind (bei kleinem  $\alpha$ ), sind die Schubspannungen an der Platte und am Kegel ungefähr gleich groß, und damit stimmen die Schergeschwindigkeiten an Platten- und Kegeloberfläche überein.

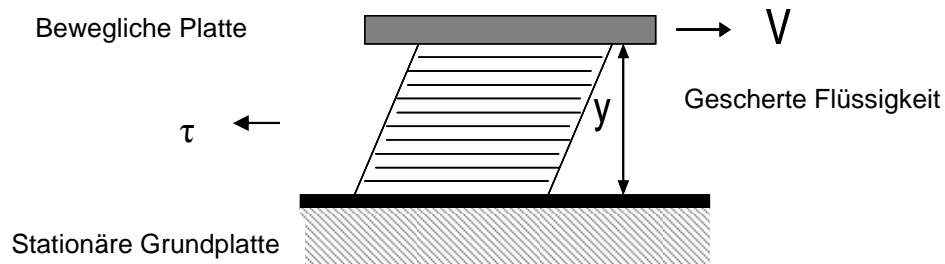
Bei den dabei angelegten rotatorischen bzw. oszillatorischen Bewegungen wird vom Rheometer entweder die Winkelgeschwindigkeit oder das Drehmoment vorgegeben.

Das **Platte-Platte-Rheometer** besteht aus zwei parallelen ebenen Platten mit den Radien  $r_1$  und  $r_2$ . Antrieb und Messeinrichtung können an derselben Platte angebracht werden, aber auch voneinander getrennt sein. Die Scherung entspricht der Torsion eines zylindrischen Stabes.

Da die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen mit einem Platte-Platte-Rheometer durchgeführt wurden, wird nur auf diesen Rheometertyp näher eingegangen.

In Abb. 2.6 sind die beim Fließvorgang auftretenden Größen veranschaulicht.





$\tau$  = Schubspannung [Pa],  $F$  = Kraft [N],  $A$  = Fläche [ $\text{m}^2$ ],  $v$  = Geschwindigkeit [m/s],  $y$  = Spaltbreite

**Abb 2-6: Fließen einer Flüssigkeit im Spalt zwischen zwei planparallelen, ebenen Platten.**

### 2.1.5.2 Schubspannung

Die in Abb. 2.6 dargestellte Platte-Platte-Konfiguration lässt erkennen, dass eine tangentielle Kraft  $F$  an der oberen, rotierenden Platte der Fläche  $A$  angreift und somit das Fließen der zwischen den Platten befindlichen Flüssigkeit bewirkt. Die Schubspannung  $\tau$  wird durch den Quotienten aus der anliegenden Kraft  $F$  und der Grenzfläche  $A$  zwischen Flüssigkeit und oberer Platte definiert:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3)$$

$\tau$  = Schubspannung [Pa],  $F$  = Kraft [N],  $A$  = Fläche [ $\text{m}^2$ ]

### 2.1.5.3 Schergeschwindigkeit

Die Schergeschwindigkeit ist definiert als das Geschwindigkeitsgefälle in den laminaren Schichten der Flüssigkeit, das durch das Rotieren der oberen Platte verursacht wird. Das laminare Fließen ist durch die in Abb. 3.30 dargestellten Linien verdeutlicht und bedeutet, dass sich unendlich dünne Schichten parallel gegeneinander verschieben. Die Schergeschwindigkeit ist nicht im gesamten Spalt gleich. Vielmehr fällt sie in der untersten Schicht auf null ab und steigt von der unteren zur oberen, sich drehenden Platte, wo sie ihr Maximum erreicht.

Die Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  wird wie folgt definiert:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (4)$$

$\dot{\gamma}$  = Schergeschwindigkeit,  $dv$  = Geschwindigkeitsdifferenz zwischen der sich bewegendenden und der stationären Platte,  $dy$  = Breite des Spaltes

Bei konstanter Schubspannung wird die Fließgeschwindigkeit durch den inneren Widerstand der Flüssigkeit gegen das Fließen bestimmt. Der innere Widerstand einer Flüssigkeit steht in engem Zusammenhang mit ihrer dynamischen Viskosität  $\eta$ . Die Viskosität wiederum ist eng mit dem vorliegenden rheologischen Grundkörper verknüpft.

#### 2.1.5.4 Die rheologischen Grundkörper

Die beiden für diese Arbeit wichtigsten rheologischen Grundkörper sind die Newton'sche Flüssigkeit und der Hooke'sche Festkörper definiert.

Im Falle der Newton'schen Flüssigkeiten ist die Viskosität unabhängig von Spannungs- oder Deformationszustand. Das Fließen setzt sofort bei Beginn der Krafteinwirkung ein. Die Deformation ändert sich irreversibel linear mit der Belastungszeit und zeigt eine Proportionalität zwischen Belastung und Deformationsgeschwindigkeit. Newton'sche Flüssigkeiten sind ideal-viskose Stoffe:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (5)$$

$\eta$  = Dynamische Viskosität [Pa•s],  $\dot{\gamma}$  = Scherrgeschwindigkeit

Hooke'sche Festkörper sind ideal-elastische Stoffe, das heißt, sie verhalten sich unter Deformation elastisch und geben die zur Verformung aufgewendete Energie wieder frei. Die Deformation ist somit reversibel und proportional zur Belastung:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (6)$$

$G$  = Schubmodul [Pa],  $\gamma$  = Scherung [-] =  $\frac{dx}{dy}$

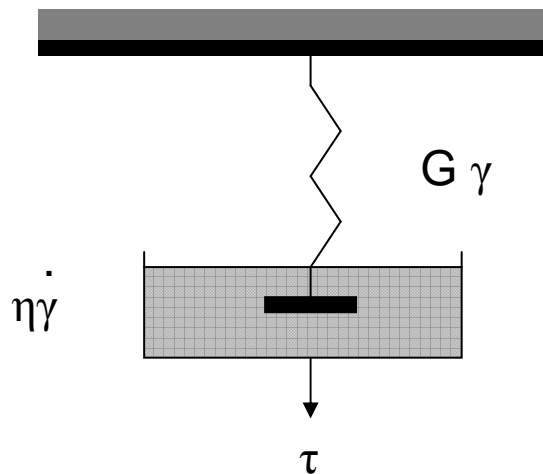
Der Theorie des linearen Deformationsverhaltens von Polymeren liegt das elementare Superpositionsprinzip von Boltzmann (1874) zugrunde, das besagt, dass die Materialfunktionen unabhängig von der angelegten Spannung oder Deformation sind. Somit ist die resultierende Spannung zweier Deformationen gleich der Summe der Einzelspannungen der beiden Deformationen. Ist dies der Fall, spricht man von linear viskoelastischem Verhalten. Da in den meisten Fällen die Materialfunktionen theoretisch nicht vollständig bestimmt werden können, behilft man sich mit mechanischen Modellen, den linear viskoelastischen Modellen. Sie sind aus linearen Federn und linearen Dämpfern über starre Verbindungen zusammengesetzt. Die beiden einfachsten und

wichtigsten Modellkombinationen sind das Maxwell-Modell und das Kelvin-Voigt-Kelvin-Modell. Die Feder beschreibt dabei den elastischen Anteil und der Dämpfer den viskosen Anteil im Material.

Da die Newton'sche Flüssigkeit und der Hooke'sche Festkörper Idealverhalten darstellen, sind reale Flüssigkeiten und Festkörper eine Kombination der beiden Modelle. Um allgemeine Fließverhalten modellhaft darstellen zu können werden die rheologischen Grundkörper zu rheologisch-mechanischen Ersatzmodellen kombiniert.

### 2.1.5.5 Das Maxwell-Modell

Eine geeignete Klasse von rheologischen Modellen zur Beschreibung des linear-viskoelastischen Verhaltens lässt sich aus der Kombination von Feder- und Dämpferelementen beschreiben. Das Maxwell-Modell eignet sich für viskoelastische Flüssigkeiten (Abb.2.7).



**Abb 2-7: Das Maxwell-Modell beschreibt das Fließverhalten viskoelastischer Flüssigkeiten durch die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer**

Wird die Schubspannung  $\tau$  angelegt, wird sie sowohl vom viskosen als auch vom elastischen Anteil der Flüssigkeit übernommen, und sie (die Flüssigkeit) kann sich unbegrenzt verformen. Die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer

verdeutlicht, dass die in der Feder ( $\tau_e$ ) und im Dämpfer ( $\tau_v$ ) anliegenden Spannungen gleich sind und der außen angelegten Spannung entsprechen:

$$\tau = \tau_e = \tau_v \quad (7)$$

$$\tau = G\gamma_e = \eta \cdot \dot{\gamma}_v \quad (8)$$

Auf der anderen Seite ist die Gesamtdeformation gleich der Summe der Einzeldeformationen der Feder und des Dämpfers.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_e + \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \quad (9)$$

$$\eta \cdot \dot{\gamma}_v = \frac{\dot{\tau}\eta}{G} + \tau \quad (10)$$

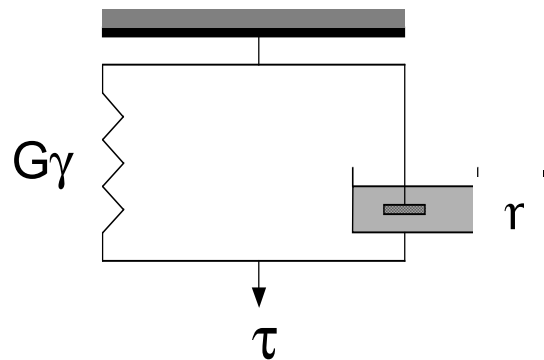
und daraus folgt:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} - \frac{\dot{\tau}\eta}{G} \quad (11)$$

$\dot{\tau}$  = Schubspannungsgeschwindigkeit [ $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ ]

#### 2.1.5.6 Das Kelvin-Voigt-Modell

Das Kelvin-Voigt Modell, auch Voigt-Modell genannt, besteht aus einem viskosen und einem elastischen Part, die parallel angeordnet sind (Abb. 2.8).



**Abb 2-8: Das Kelvin-Voigt-Modell beschreibt das Fließverhalten viskoelastischer Festkörper durch die Parallelschaltung von Feder und Dämpfer**

Das ergibt eine Verzögerung der elastischen Einstellung. Das heißt anders als bei dem Maxwell-Modell kann sich bei einer konstanten Spannung mit der Zeit eine Gleichgewichtsdeformation einstellen. Dabei ist die gesamte Spannung die Summe aus den Spannungen von Feder ( $\tau_e$ ) und Dämpfer ( $\tau_v$ ). Die Gesamtdeformation gleicht den einzelnen Deformationen der jeweiligen Körper.

$$\tau = \tau_e + \tau_v = G \cdot \gamma + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (12)$$

#### 2.1.5.7 Der Phasenwinkel $\delta$

Viskoelastische Körper zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Verformung aus einem elastischen und einem viskosen „Teil“ besteht. Wird ein Körper unter oszillierender Scherung belastet, so braucht er eine gewisse Zeit, um auf die Anregung zu reagieren. Bei einem rein elastischen Körper würde die Reaktion ohne Verzögerung erfolgen; dies entspricht einem Phasenwinkel  $\delta$  von  $0^\circ$ . Rein viskose Flüssigkeiten zeigen einen Phasenwinkel  $\delta = 90^\circ$ . Ein viskoelastisches Material weist einen Phasenwinkelwert  $\delta$  zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  auf. Dies lässt sich dadurch erkennen, dass das Material bei einer Scherbeanspruchung mit einer gewissen Phasenverschiebung reagiert (Abb. 2.9).

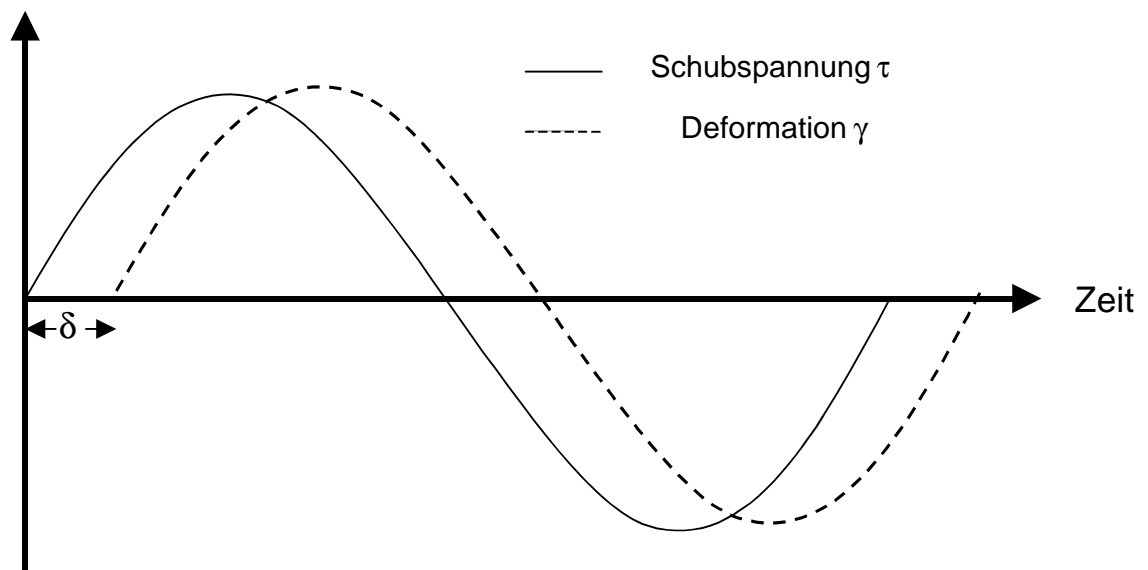


Abb 2-9: Darstellung und Definition des Phasenwinkels  $\delta$ <sup>108</sup>

Bei einem deformationskontrollierten Experiment wird eine sinusförmige Deformation mit einer Amplitude  $\gamma_0$  an eine Probe angelegt. Die dazugehörige Gleichung für die Deformation lautet:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (13)$$

Die zeitliche Ableitung ergibt die dazugehörige Deformationsgeschwindigkeit:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (14)$$

Das gemessene Antwortsignal der Spannung  $\tau$  weist eine Amplitude  $\tau_0$  auf, die gegenüber der angelegten Deformationsamplitude um den Phasenwinkel  $\delta$  phasenverschoben ist. Somit gilt für die Spannung:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (15)$$

### 2.1.5.8 Die komplexe Viskosität $\eta^*$

Das Auftreten der Phasenverschiebung führt zu der Annahme, dass die Viskosität  $\eta$  eine komplexe Größe ist, oder besser gesagt mathematisch komplex zu behandeln ist. Sie setzt sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (16)$$

$$\text{mit} \quad \eta' = \frac{\eta_o}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (17)$$

$$\text{und} \quad \eta'' = \frac{\eta_o \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (18)$$

Setzt man in der Gleichung  $\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega)$   $\eta'' = 0$ , so wird die Viskosität reell und man erhält ein rein viskoses Fluid. Daraus schließt man, dass  $\eta'$  den viskosen Anteil eines viskoelastischen Fluids beschreibt, während  $\eta''$  den elastischen Anteil charakterisiert.

### 2.1.5.9 Der komplexe dynamische Modul $G^*$

Zur Beschreibung frequenzabhängiger Module wird im Allgemeinen eine Darstellung in der komplexen Ebene gewählt. Der komplexe Modul  $G^*$  setzt sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen:

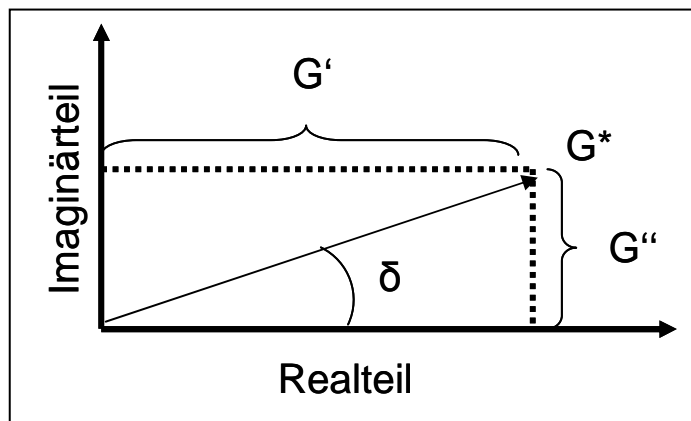
$$G^* = G' + iG'' \quad (19)$$

$G'$  heißt Speichermodul und entspricht dem Hooke'schen Anteil des Moduls, der in der Lage ist, Energie in Form von Deformationsarbeit zu speichern. Der Imaginärteil  $G''$  stellt den Verlustmodul dar und hängt mit dem anteiligen Newton'schen Verhalten zusammen, bei dem durch Dämpfung mechanische



Energie innerhalb des Systems z.B. in Form von Reibung verloren geht. In der komplexen Ebene stehen  $G'$  und  $G''$  senkrecht zueinander (Abb. 2.10). Die vektorielle Addition beider Größen ergibt den komplexen Modul  $G^*$  mit dem Betrag

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (20)$$



**Abb 2-10: Darstellung des komplexen dynamischen Schubmoduls  $G^*$  und der dynamischen Module  $G'$  und  $G''$**

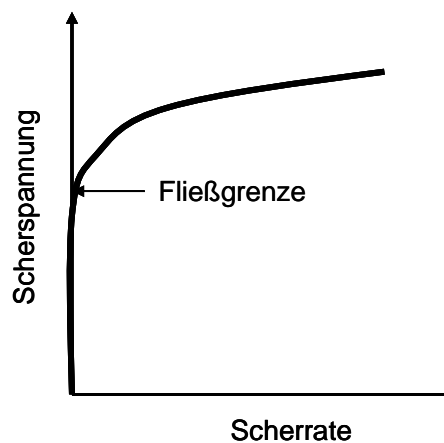
$G^*$  bildet mit der realen Achse den Verlustwinkel  $\delta$ :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (21)$$

Die Größe  $\tan \delta$  entspricht dem Verhältnis von Verlust- und Speichermodul und wird als Verlustfaktor bezeichnet. Er ist ein Maß für die während der Scherung dissipierende Energie: vergleichsweise gilt  $\tan \delta \rightarrow \infty$  für rein viskoses und  $\tan \delta = 0$  für rein elastisches Verhalten.

### 2.1.5.10 Fließgrenze

Wird an einem Körper eine Spannung aufgebracht, so verhält er sich zunächst elastisch. Wird aber eine bestimmte Spannung überschritten, fängt er an zu fließen. Die Spannung, bei der das Fließen des Körpers einsetzt, wird Fließgrenze genannt (Abb.2.11).

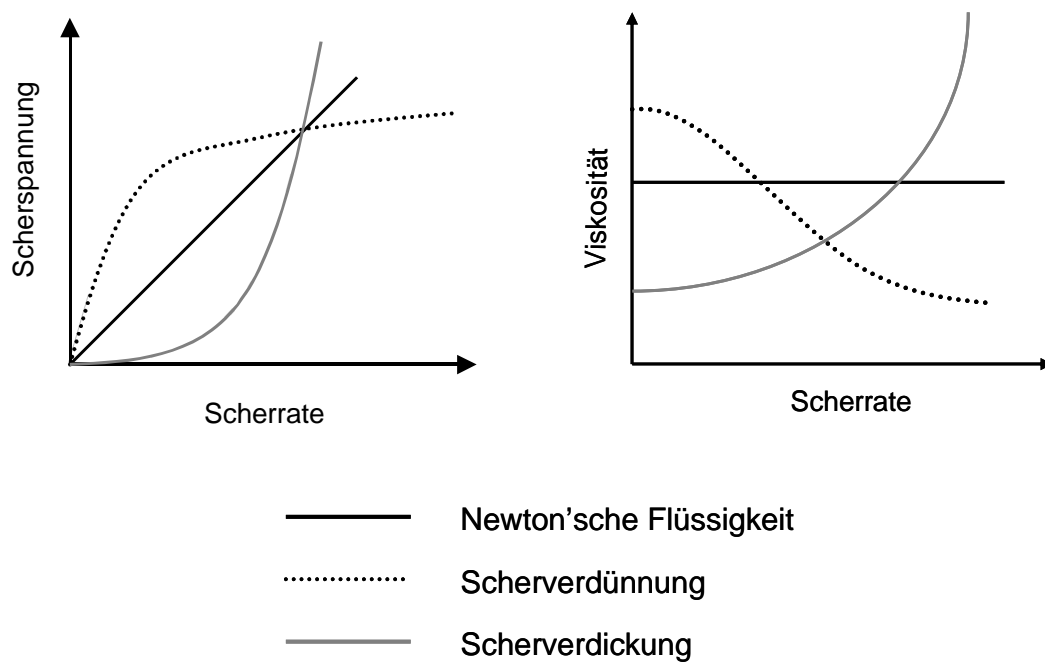


**Abb 2-11: Darstellung der Fließgrenze. Das Fließen setzt nach Überschreiten einer bestimmten Spannung ein, in der Abbildung durch den Pfeil verdeutlicht.**

Nach Überschreitung der Fließgrenze nimmt der plastische Anteil an der Verformung deutlich zu. Dies wird zum Beispiel beobachtet, wenn man versucht, Ketchup aus der Flasche herauszuklopfen; wird genug Kraft aufgewandt, so fließt das Ketchup aus der Flasche, weil seine Fließgrenze überschritten wurde.

### 2.1.5.11 Die Fließkurve

Um erste Eindrücke über die Fließeigenschaften eines Materials zu gewinnen, wird seine Fließkurve aufgenommen. Sie ist eine graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Schubspannung bzw. Viskosität gegenüber der Schergeschwindigkeit und gibt Auskünfte darüber, wie sich ein Material unter Scherspannung rheologisch verhält (Abb.2.12). Ob die Viskosität des Materials bei Krafteinwirkung steigt (Scherverdickung), abfällt (Scherverdünnung) oder unverändert bleibt (Newton'sche Flüssigkeit), kann aus seiner Fließkurve entnommen werden.



**Abb 2-12: Fließkurven verschiedener Fließsysteme: Newton'sche Flüssigkeit, Scherverdünnung und Scherverdickung.**

## 2.2 Motivation und Zielsetzung

Nichtoxidische keramische Fasern zeichnen sich durch ihre hohe Festigkeit und niedrige Kriechrate aus. Allerdings liegt der wesentliche Schwachpunkt dieser Fasern in ihrem sehr hohen Preis. Obwohl die mechanischen und thermischen Eigenschaften der nichtoxidischen Fasern aufgrund intensiver Entwicklungsarbeiten in den letzten Jahrzehnten verbessert und optimiert wurden, bleibt ihre Produktion sehr teuer, was sowohl auf die Herstellungsprozesse als auch auf die nötigen Ausgangsstoffe zurückzuführen ist.

In der vorliegenden Arbeit soll ein Syntheseprozess zur Herstellung preiswerterer, neuartiger keramischer Fasern entwickelt und vorgestellt werden. Im SiCO-System gibt es derzeit keine keramischen kommerziellen Fasern, obwohl in der Vergangenheit Patente über SiCO-Fasern angemeldet worden sind.<sup>109</sup> Nicht bekannt ist bisher eine SiBCO-Faser, die durch Synthese von Polyborosiloxanen und anschließende Pyrolyse, die sogenannte Polymerroute, hergestellt wurde. Der wesentliche Vorteil gegenüber der konventionellen Sol-Gel-Methode liegt darin, günstigere keramische Fasern herstellen zu können. Zu diesem Zweck sollen die Struktur, Zusammensetzung und Spinnbarkeit von selbstentwickelten, festen und schmelzbaren Polyborosiloxanen charakterisiert und bewertet werden. Des Weiteren soll das Pyrolyseverhalten der erhaltenen Polymere anhand von thermogravimetrischen Analysen untersucht werden. Nach dem Pyrolysevorgang soll die Mikrostruktur der Bulkproben analysiert werden, um mögliche Zusammenhänge zwischen den eingesetzten Precursoren und dem Kristallisationsverhalten der erhaltenen Keramiken erklären zu können. Anschließend sollen rheologische Messungen Auskunft über das Fließverhalten und die Spinnbarkeit der synthetisierten Polyborosiloxane geben.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Synthetische Ansätze zur Herstellung von Polyborosiloxanen

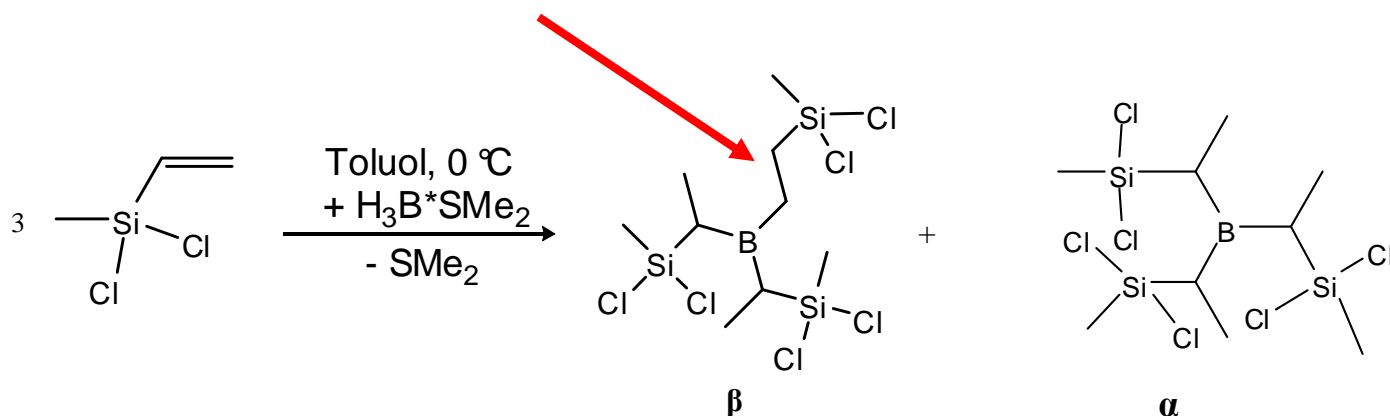
#### 3.1.1 Herstellung von Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran (B)

Mikhailev et al.<sup>110</sup> gelang erstmals Ende der sechziger Jahre die Umsetzung von Borandimethylsulfid mit Vinylsilan, gefolgt von den Arbeiten von Jones et al.<sup>111</sup>, die die nach der Hydroborierungs-Reaktion erhaltenen Borane methyliert und mit Natriumperoxid zu Alkoholen oxidiert und anschließend das Reaktionsgemisch chromatographisch getrennt haben.

Die Reaktion von Dichloromethylvinylsilan mit Borandimethylsulfid für die Synthese von Tris[1-(dichloromethylsilyl)-ethyl]boran wurde von Kienzle und Riedel untersucht und bezüglich der Bindungsverhältnisse an Bor ausführlich charakterisiert.<sup>112-114</sup>

Erste Versuche zur Synthese von B wurden durch Umsetzen von Dichloromethylvinylsilan mit einem Borantetrahydrofuran-Komplex durchgeführt<sup>112</sup>. Die für Hydroborierungsreaktionen niedrige Ausbeute von 80 % wird durch die als Nebenreaktion ablaufende Etherspaltung des Tetrahydrofurans (THF) durch das Boran unter Bildung von Borestern hervorgerufen. Darauf aufbauend wurde die Synthese von B durch Hydroborierung von Dichloromethylvinylsilan mit einem Borandimethylsulfid-Komplex in Toluol durchgeführt. Die Boresterbildung wird somit verhindert und das Produkt B wird mit einer Ausbeute von 94 % erhalten<sup>114</sup>. Aus diesem Grunde wurde B für die Synthese von borhaltigen Polymeren in der vorliegenden Arbeit, wie von Kienzle et al.<sup>109</sup> beschrieben eingesetzt.

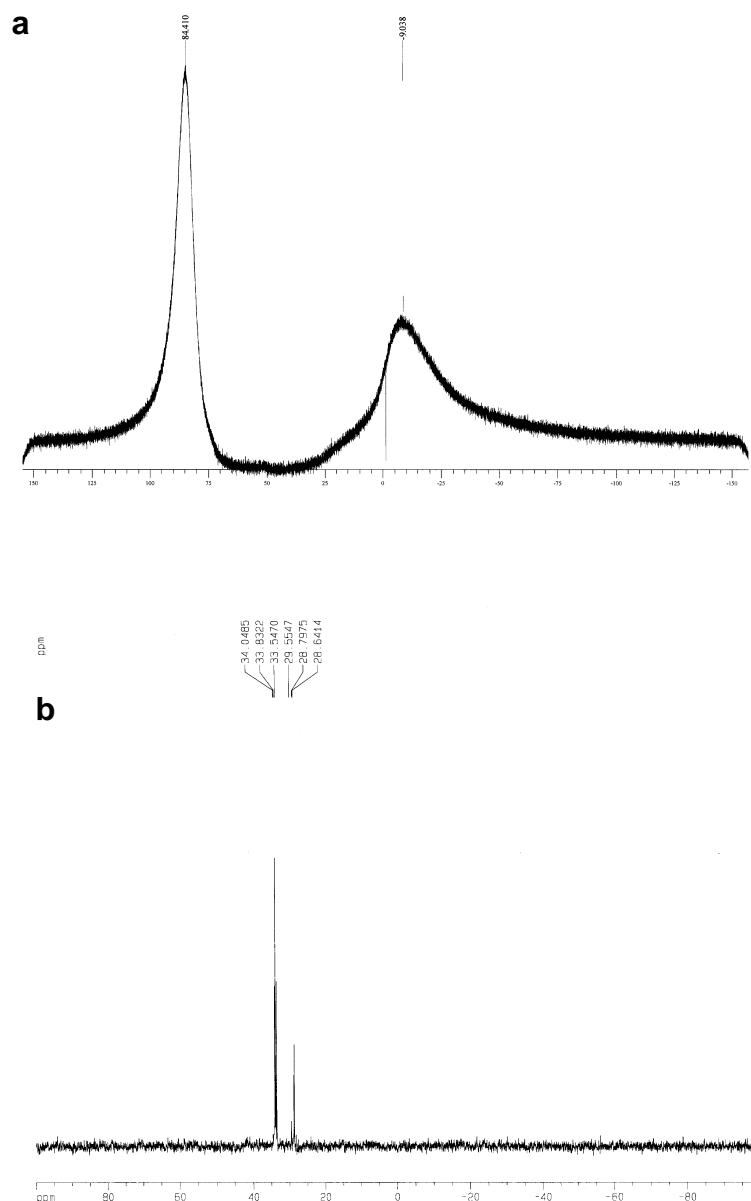
Zur Synthese wird das Dichloromethylvinylsilan bei 0 °C mit dem Borandimethylsulfid-Komplex im Verhältnis 3:1 umgesetzt (Abb.3.1).



**Abb 3-1: Hydroborierungsreaktion von Dichloromethylvinylsilan zur Bildung von Tris[1-(dichloromethylsilyl)-ethyl]boran B.**

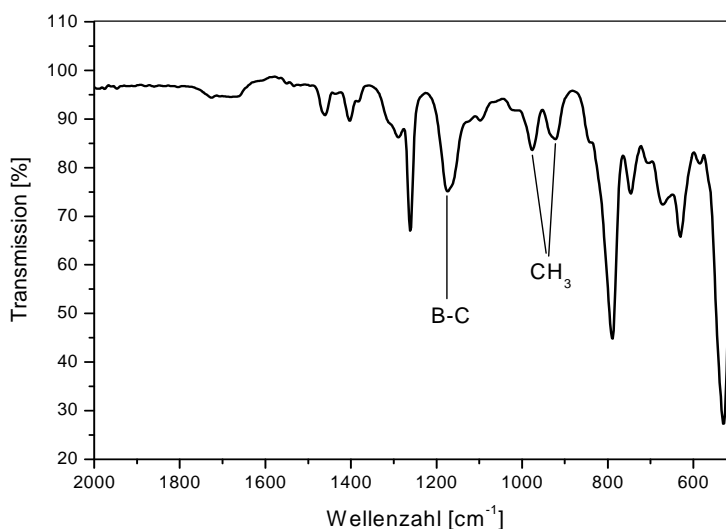
Das Produkt B wird als farblose, ölige Flüssigkeit erhalten. Wie schon in früheren Arbeiten gezeigt, handelt es sich um ein Gemisch verschiedener isomerer Verbindungen.<sup>113</sup>

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von B zeigen mehrere Resonanzsignale, die auf die gebildeten Isomeren zurückzuführen sind, da die Addition des Borans an die Vinyl-Gruppe zu entweder einer B-C-Bindungsknüpfung an  $\text{C}^1$  ( $\alpha$ -Isomere) oder an  $\text{C}^2$  ( $\beta$ -Isomere) führt<sup>109</sup> (Abb.3.2). Die chemischen Verschiebungswerte liegen damit in den in der Literatur beschriebenen Bereichen.<sup>115</sup> Darüber hinaus zeigte die Intensitätsverteilung in  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren ein Verhältnis von 2:1. Des Weiteren wird das Auftreten zusätzlicher Signalverschiebungen durch die Anwesenheit chiraler Zentren beobachtet.<sup>111</sup> Somit liegen die Resonanzen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum in Bereichen von 28-30 ppm ( $\alpha$ -Isomere) und 33-34 ppm ( $\beta$ -Isomere), was dem Bereich für Dichlordialkylsilane entspricht.<sup>116</sup> In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von B gibt es nur ein breites Signal bei 84 ppm, das auf eine trigonal planare Koordination des Bors ( $\text{BC}_3$ -Zentren) hinweist.



**Abb 3-2: a)  $^{11}\text{B}$ -NMR- und b)  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran**

In Abbildung 3.3 ist das FT-IR-Spektrum von B dargestellt. Die Schwingungsbande bei  $1180\text{ cm}^{-1}$  wurde B-C-Valenzschwingungen zugeordnet. Andere Absorptionen zwischen  $900$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  werden durch die an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen erzeugt. Weitere Schwingungen bei etwa  $1210$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  werden jeweils durch symmetrische und asymmetrische (C-H)-Deformationsschwingungen der an Silicium gebundenen Methylgruppen hervorgerufen.



**Abb 3-3: FT-IR-Spektrum von Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran in einem Wellenzahlbereich von 500 bis 2000  $\text{cm}^{-1}$ .**

### 3.1.2 Umsetzung von B mit Glycerin und Glykol

Die Umsetzung von B mit Glykol und Glycerin wurde zunächst in Gegenwart von Pyridin in inerter Atmosphäre (Argon) durchgeführt. Pyridin würde dabei mit dem bei der Reaktion entstehenden HCl reagieren und als Pyridiniumhydrochlorid ausfallen. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels betrugen die Ausbeuten 8 % (mit Glykol) und 12 % (mit Glycerin). Die auffällig kleinen Ausbeuten sind darauf zurückzuführen, dass die Produkte jeweils mit dem als Nebenprodukt entstandenen Pyridiniumhydrochlorid zusammen ausgefallen und in der Fritte zurückgeblieben sind.

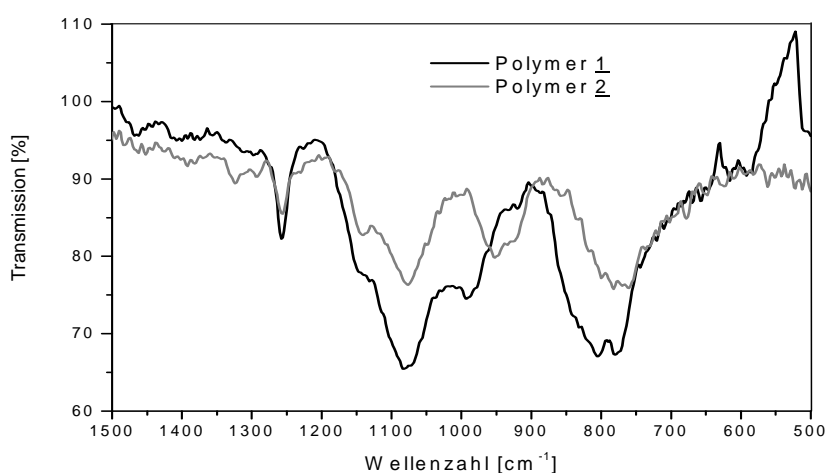
Eine erneute Umsetzung mit Glykol und Glycerin in Abwesenheit von Pyridin und unter Argonfluss führte zu Ausbeuten von 88 % Verbindung 1 bzw. 78 % Verbindung 2.

Die dabei entstandenen polymeren Verbindungen 1 und 2 waren unlöslich. Ein Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt wurde für beide Polymere nicht beobachtet. Eine dunkle Färbung begleitet von einer Abscheidung an den Innenwänden der



Schmelzpunktbestimmungsröhrchen zwischen deuteten auf die Zersetzung der Polymere hin.

Die erwartete molekulare Struktur der Polymere konnte mit Hilfe der FT-IR- und NMR-Spektroskopie bestätigt werden. FT-IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten Absorptionsbanden für beide Polymere, die asymmetrischen B-C-Streckschwingungen ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) sowie symmetrischen Si-CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet wurden (Abbildung 3.4). Weitere Banden im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1100\text{ cm}^{-1}$  wiesen auf die Anwesenheit von Si-O-C- und Si-O-Si-Einheiten hin.



**Abb 3-4: FT-IR-Spektren der Polymere 1 und 2 in einem Wellenzahlbereich von  $500$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ .**

Elementaranalytische Untersuchungen belegten die erwartete chemische Zusammensetzung der synthetisierten Polymere (Tab. 3.1). Dennoch wurde in den Polymeren ein geringfügiger Anteil an noch vorhandenem Chlor nachgewiesen, der auf eine unvollständige Umsetzung zurückzuführen ist.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren der Verbindungen 1 und 2 weisen breite Signale im Bereich von  $-6$  bis  $-22\text{ ppm}$  (Abb. 3.5) auf. Diese chemischen Verschiebungswerte sind typisch für cyclische Siloxane.<sup>116</sup> Somit wird vermutet, dass die synthetisierten Polymere aus cyclischen Siloxan-Einheiten bestehen, die durch C-B-C-Brücken miteinander verbunden sind. Im Falle des Polymers 2 wurden zusätzliche

Resonanzsignale zwischen 12 und 17 ppm beobachtet, die Si-Cl-Endgruppen zugeordnet wurden.<sup>112,115,117</sup>

Tab. 3.1: Elementaranalytische Ergebnisse für die Polymere 1 und 2.

	Elementanteile der Polymere* (Gew.-%)					Zusammensetzung der Polymere (Berechnet)
	Si	B	C	Cl	O	
<u>1</u>	17.9	2.4	43.3	3.6	26.2	Si <sub>2.9</sub> B <sub>1.0</sub> C <sub>16.5</sub> O <sub>7.5</sub> Cl <sub>0.5</sub> (Si <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O <sub>6</sub> )
<u>2</u>	19.4	2.5	41.1	1.2	26.8	Si <sub>3.0</sub> B <sub>1.0</sub> C <sub>15.1</sub> O <sub>7.3</sub> Cl <sub>0.1</sub> (Si <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> O <sub>6</sub> )

\* Der Wasserstoffgehalt wurde hier nicht analysiert und wird angenommen mit 6,6 Gew.-% für 1 und 9 Gew.-% für 2, so dass die Summe 100 % ergibt.

In den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren der Verbindungen 1 und 2 wird nur ein breites Signal bei  $\delta = +84$  ppm detektiert. Dieses Signal liegt im typischen Verschiebungsbereich für Boratome, die von drei Kohlenstoffatomen trigonal planar koordiniert sind (BC<sub>3</sub>-Einheiten).

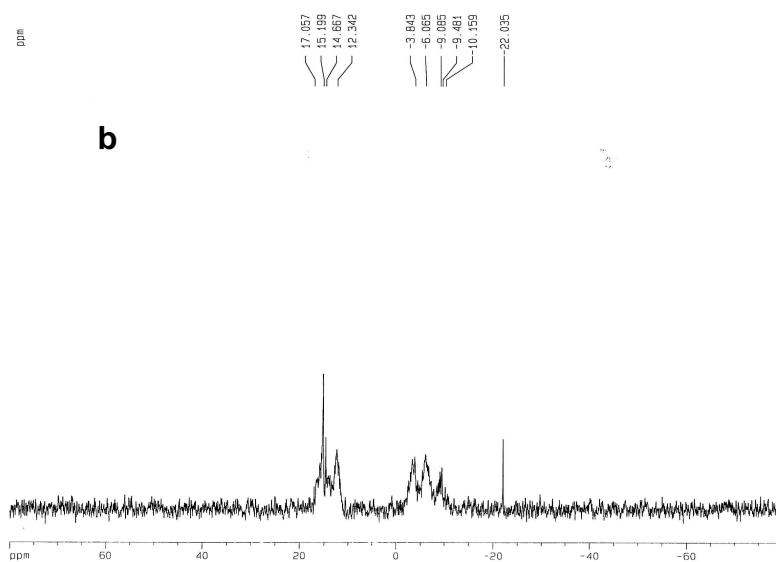
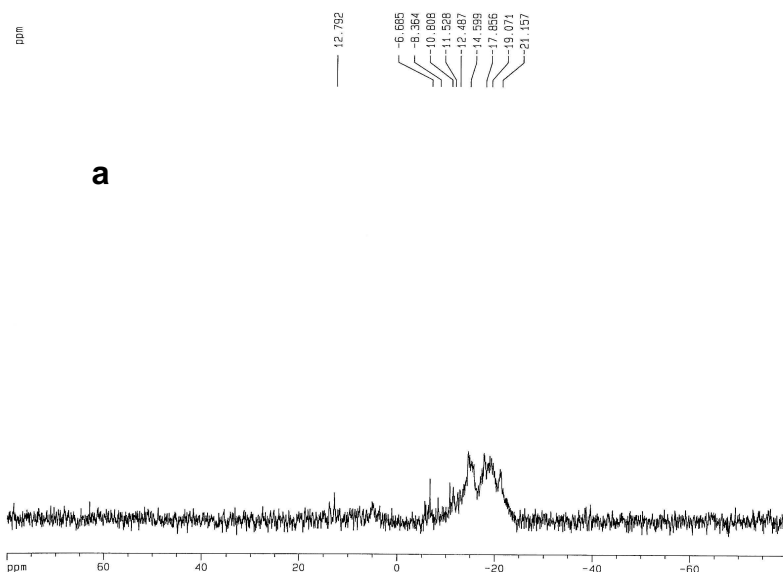


Abb 3-5:  $^{29}\text{Si}$ -NMR von a) Produkt 1 und b) Produkt 2

### 3.1.3 Umsetzung von B mit Wasser

Analog zur Umsetzung von B mit Glycerin und Glykol wurde die Umsetzung mit Wasser in Abwesenheit von Pyridin stöchiometrisch durchgeführt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde ein unlösliches, nicht schmelzendes Polymer (3) mit einer Ausbeute von 85 % erhalten.

FT-IR-Untersuchungen zeigten ähnliche Absorptionsbanden wie für die Polymere 1 und 2.

NMR-Daten wiesen ebenfalls für cyclische Siloxane typische chemische Verschiebungen auf (-15 bis -18 ppm). Außerdem wurden auch in diesem Fall zusätzliche Resonanzsignale (4-7 ppm) beobachtet, die Si-Cl-Endgruppen zugeordnet wurden (Abb. 3.6). Tabelle 3.2 zeigt die elementaranalytischen Ergebnisse der Produkte 1, 2 und 3. Dabei ist ersichtlich, dass das Polymer 3 ähnlich wie die Produkte 1 und 2 einen Chloranteil enthält.

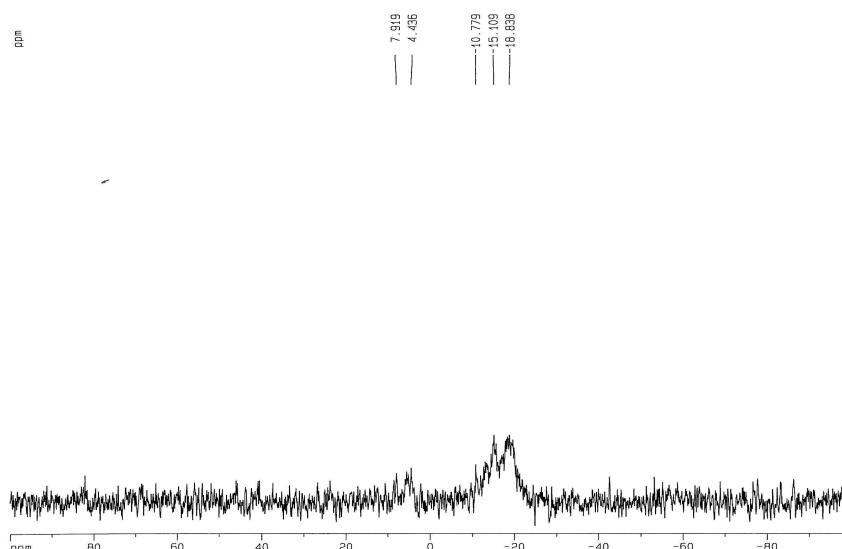


Abb 3-6:  $^{29}\text{Si}$ -NMR des Polymers 3

Tab. 3.2: Elementaranalyse der Polymere 1, 2 und 3

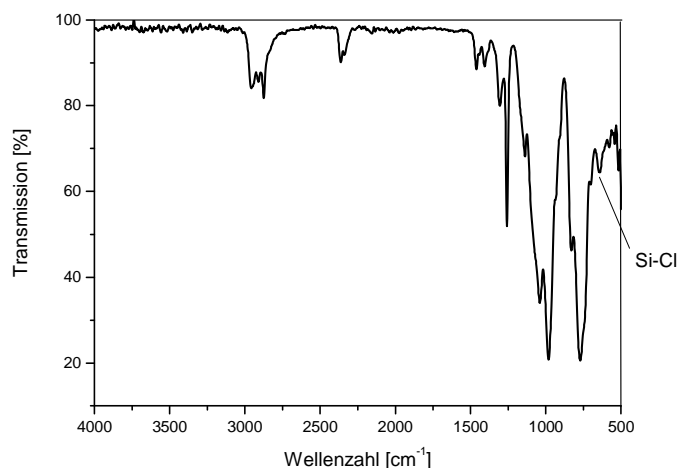
	Elementanteile der Polymere* (Gew.-%)					Zusammensetzung der Polymere (Berechnet)
	Si	B	C	Cl	O	
<u>3</u>	27.7	3.4	40.4	3.1	18.5	$\text{Si}_{3.1}\text{B}_{1.0}\text{C}_{10.8}\text{O}_{3.7}\text{Cl}_{0.3}$ ( $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3$ )
<u>1</u>	17.9	2.4	43.3	3.6	26.2	$\text{Si}_{2.9}\text{B}_{1.0}\text{C}_{16.5}\text{O}_{7.5}\text{Cl}_{0.5}$ ( $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_6$ )
<u>2</u>	19.4	2.5	41.1	1.2	26.8	$\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{15.1}\text{O}_{7.3}\text{Cl}_{0.1}$ ( $\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{O}_6$ )

\* Der Wasserstoffgehalt wurde hier nicht analysiert und wird angenommen mit 6,9 Gew.-% für 3, 6,6 Gew.-% für 1 und 9 Gew.-% für 2, so dass die Summe 100 % ergibt.

### 3.1.3.1 Umsetzung von B mit Wasser im Unterschuss

Die Umsetzung von B mit Glycerin, Glykol und Wasser führte zu festen und nichtschmelzbaren polymeren Verbindungen. Die Reaktion von Tris[1-(dichloromethyl)silyl]ethylboran mit Wasser im Unterschuss ergab allerdings einen zähflüssigen, klebrigen Feststoff (4) mit einer Ausbeute von 87 %. Die Schmelzpunktbestimmung ergab, dass sich das Polymer oberhalb 70 °C komplett verflüssigt.

Die molekulare Struktur von 4 ist erwartungsgemäß aus der von 3 abzuleiten. So zeigten die NMR-Spektren von 3 und 4 ähnliche Verschiebungsbereiche ( $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren zeigten chemische Verschiebungen bei -20 ppm). Das FT-IR-Spektrum der partiell hydrolysierten Probe (Abb. 3.7) zeigte im Vergleich zu Probe 3 eine zusätzliche Absorptionsbande bei  $600\text{ cm}^{-1}$ , die einer asymmetrischen Si-Cl-Streckschwingung zugeordnet wurde.



**Abb 3-7: FT-IR-Spektrum des Polymers 4 im Wellenzahlbereich von 500 bis 4000 cm<sup>-1</sup>.**

### 3.1.3.2 Umsetzung von B mit Methanol und anschließende Hydrolyse

Drei Polymere 5, 6 und 7 wurden mittels einer Umsetzung von B mit Methanol und Wasser synthetisiert. Der erste Syntheseschritt bestand darin, die an Silicium gebundenen Chlor-Atome abzuspalten und Si-OCH<sub>3</sub>-Endgruppen zu erhalten. Dadurch sollte eine geringere Hydrolyseempfindlichkeit der Monomere im Vergleich zu 4 erzielt werden. Bei der anschließenden Umsetzung mit Wasser wird die Polymerisation durch Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion erreicht. Die partielle Hydrolyse ermöglicht dabei eine vom Vernetzungsgrad abhängige Spinnfähigkeit

Die erhaltenen Polymere zeigten je nach eingesetzter Wassermenge, unterschiedliche Fließverhalten. Während Verbindung 5 bei Zimmertemperatur dickflüssig war, waren 6 und 7 fest, wobei 6 einen Schmelzpunkt um 80 °C aufwies und 7 sich bei Temperaturen oberhalb 200 °C ohne zu schmelzen zersetzte.

Nach dem ersten Syntheseschritt, d.h. der Methanolyse, zeigten <sup>11</sup>B-NMR-Untersuchungen zwei chemische Verschiebungen bei  $\delta = 82.9$  ppm und 53.5

ppm (Abb. 3.8a). Während die erste Verschiebung typisch für  $BC_3$ -Einheiten mit trigonal planarer Koordination ist, wird die Verschiebung bei 53.5 ppm durch die Anwesenheit von Borsäureestern wie zum Beispiel  $R_2B(O-CH_3)$ , die sich während der Methanolyse durch die partielle Reaktion von  $CH_3OH$  mit B-C-Bindungen gebildet haben<sup>114</sup>, erklärt. Folglich führt die Reaktion von B mit Methanol teilweise zur Spaltung der B-C-Bindung. Weitere Spaltungen von Bor-Kohlenstoff-Bindungen können ausgeschlossen werden, da andere Borsäureestereinheiten wie  $RB(O-CH_3)_2$ , die chemische Verschiebungen im Bereich von 30 – 40 ppm aufweisen, nicht nachgewiesen wurden. Darüber hinaus ließen sich aus  $^{29}Si$ -NMR-Spektren zwei Gruppen Resonanzsignale ablesen, die chemische Verschiebungen im Bereich von -1 bis -5 ppm bzw. von 13 bis 17 ppm zeigten (Abb. 3.8b).

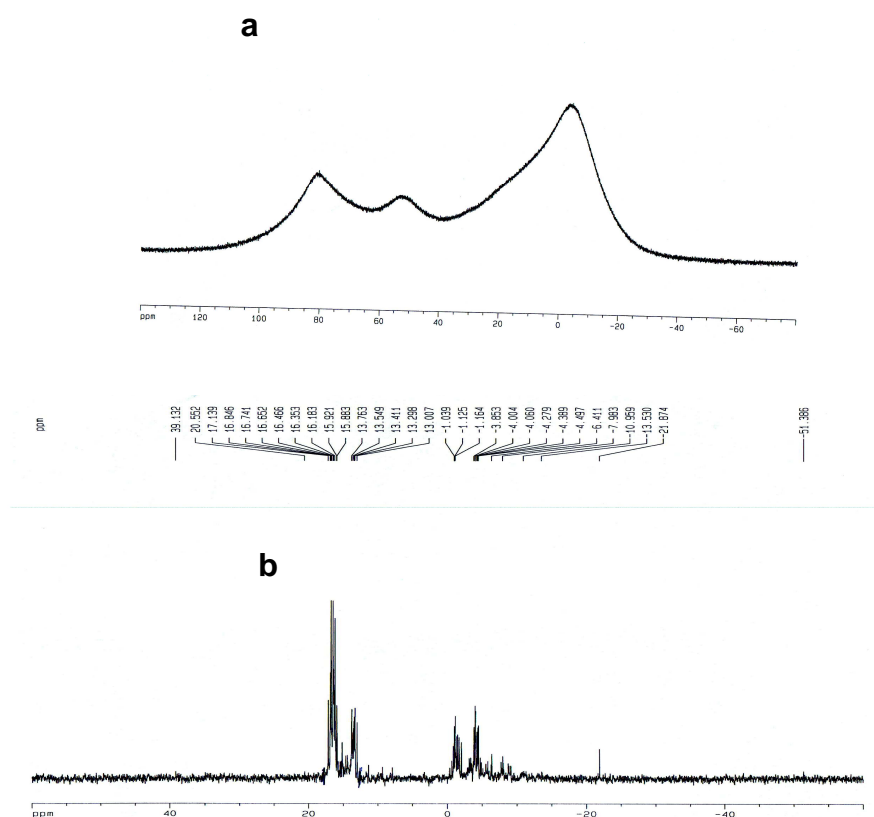
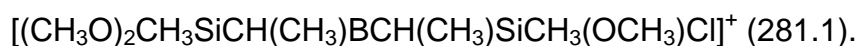
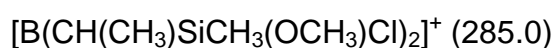


Abb 3-8: a)  $^{11}\text{B}$ - und b)  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Monomer B nach der Methanolyse

Die Resonanzsignale im Tieffeld wurden Chlor-substituierten Siliciumzentren zugeordnet, während die Signale mit Verschiebungen zwischen  $-1$  und  $-5$  ppm auf die Bildung von Methoxysilylgruppen hinwiesen.<sup>118</sup>

Die Ergebnisse der Massenspektrometrie ergaben, dass die Chloratome von B während der Methanolyse nicht vollständig substituiert wurden. Dieser Befund wurde durch die Masse-Ladungs-Quotienten ( $m/z = 285.0$  und  $m/z = 281.1$ ) einiger im Massenspektrum analysierter Fragmente untermauert. Das Isotopenverhältnis der beiden Massenpeaks konnte folgenden Einheiten zugeordnet werden:



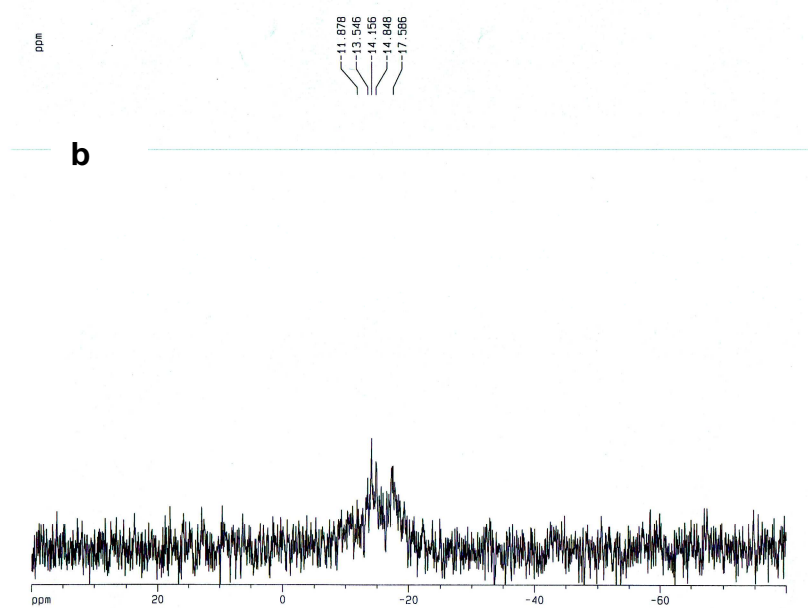
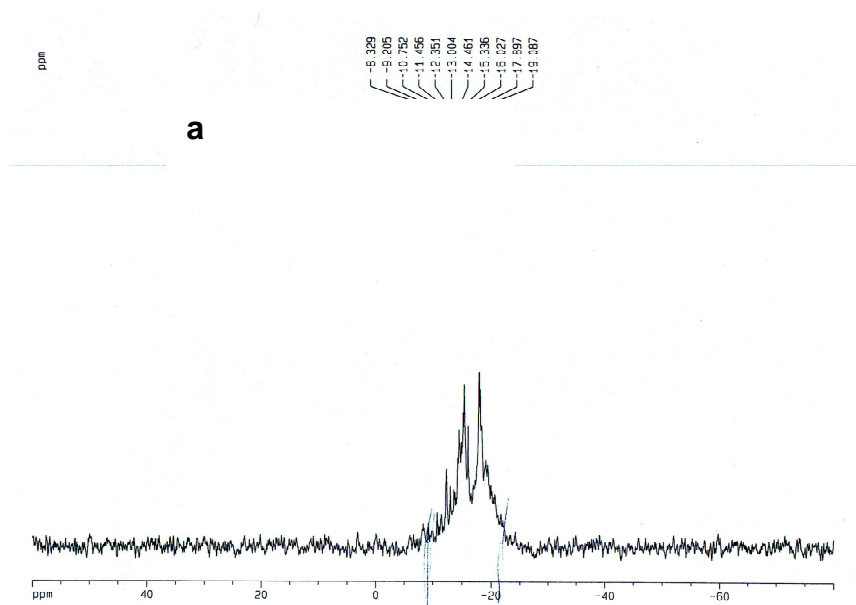
Des Weiteren wurde ein Masse-Ladungs-Quotient  $m/z = 277.1$  analysiert und dem Fragment  $[\text{B}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2)_2]^+$  zugeordnet.



FT-IR-Untersuchungen der Produkte nach der Hydrolyse zeigten analog zu den Produkten 1 bis 4 Absorptionsbanden, die B-C- ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ), Si-CH<sub>3</sub>- ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O-C- ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) und Si-O-Si- ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) Gruppen entsprechen.

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von 5, 6 und 7 zeigten Signale bei  $-15$  und  $-19$  ppm (Abb. 3.9), die bei cyclischen Siloxanen auftreten.<sup>116, 53</sup>

Für alle drei Produkte weisen die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren ein Resonanzsignal bei  $84$  ppm auf, das anzeigt, dass die BC<sub>3</sub>-Einheiten während der Hydrolyse erhalten bleiben. Ein zusätzliches Signal schwacher Intensität bei  $54$  ppm wurde ebenfalls bei allen drei Polymeren beobachtet. Es ist anzunehmen, dass sich die Borsäure-Derivate der Formel R<sub>2</sub>B(OH) bei der Hydrolyse der Borsäureester R<sub>2</sub>B(O-CH<sub>3</sub>) gebildet haben könnten.<sup>119</sup>



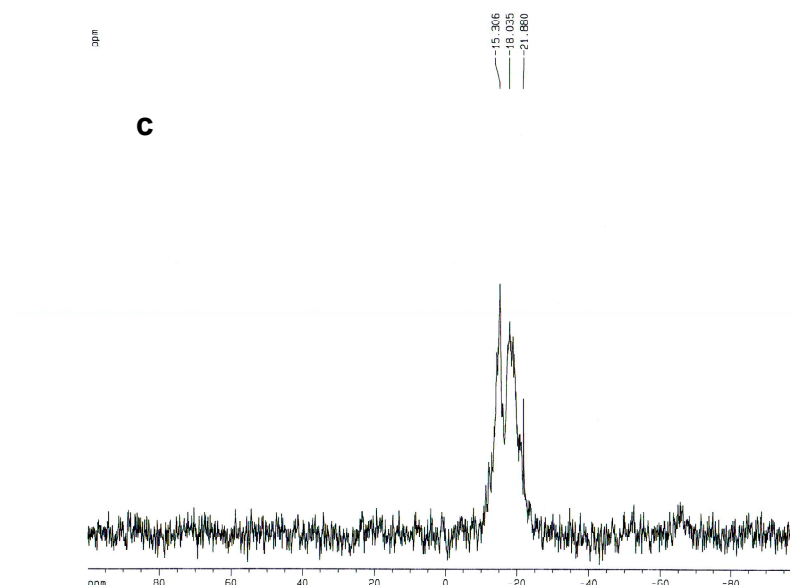


Abb 3-9:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Polymere a) 5, b) 6 und c) 7

## 3.2 Untersuchungen zur Keramisierung der Polyborosiloxane

### 3.2.1 Pyrolyse der Polymere 1, 2 und 3

Das Zersetzungsverhalten der synthetisierten Polyborosiloxane während der Temperaturbehandlung wurde zwischen Raumtemperatur und 1400 °C mittels thermogravimetrischer Analyse (TG) gekoppelt mit in situ Massenspektrometrie untersucht (Abb. 3.10).<sup>120</sup>

Die TG-Kurven zeigen, dass bei allen Polymeren die größte Massenabnahme (Abb. 3.10a-c) zwischen 200 und 400 °C abläuft. Der gesamte Massenverlust der Produkte 1 und 2 ist allerdings viel größer als bei 3, somit betragen die keramischen Ausbeuten von 1, 2 und 3 20, 25 bzw. 65 %.

Die Ergebnisse der in situ massenspektrometrischen Analyse ließen erkennen, dass die thermische Zersetzung der Polymere 1 und 2 vom Ausgasen von

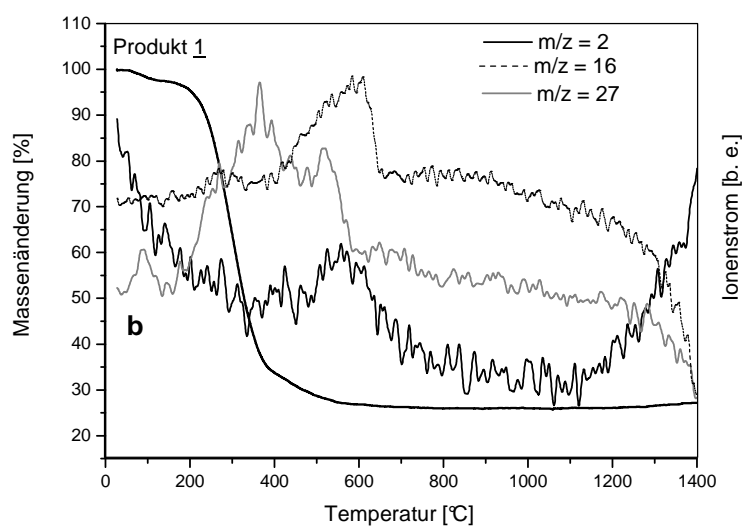
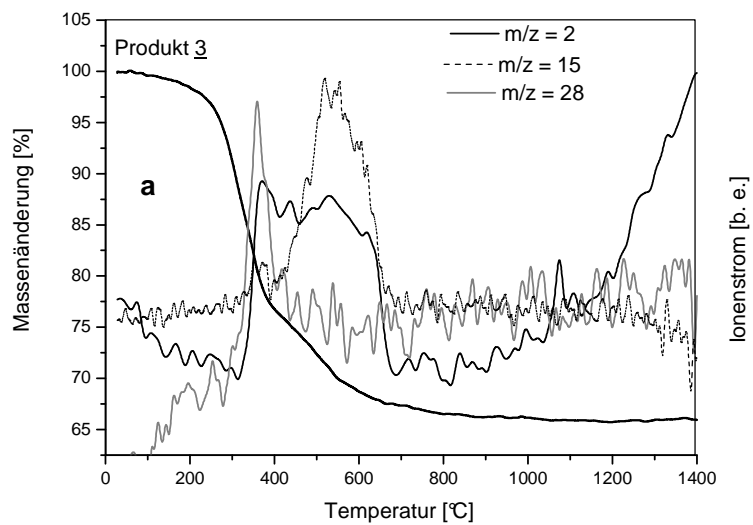
$C_xH_yO_z$ -Fragmenten begleitet war. Die analysierten  $m/z$ -Werte wurden den in Klammern angegebenen Fragmenten wie folgt zugeordnet:

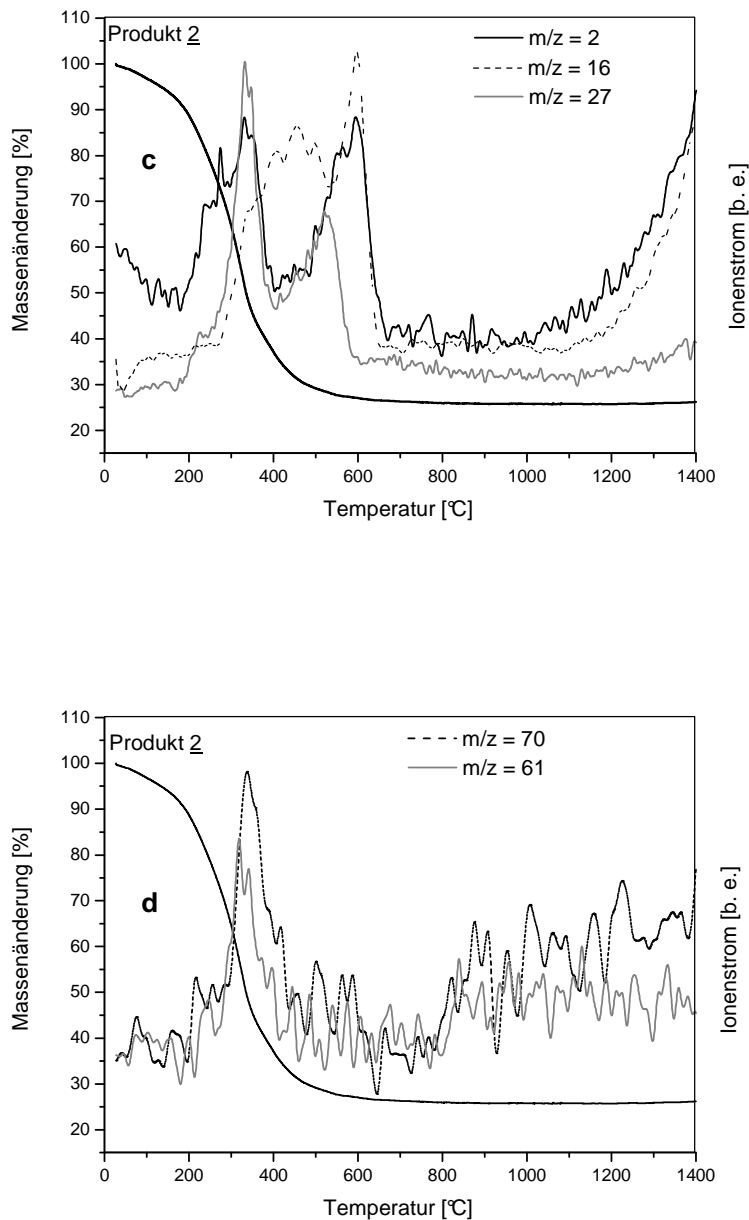
Polymer 1:  $m/z = 27$  ( $C_2H_3^+$ ), 42 ( $C_3H_6^+$  oder  $C_2H_2O^+$ ), 43 ( $C_3H_7^+$  oder  $C_2H_3O^+$ ), und 57 ( $C_4H_9^+$  oder  $C_3H_5O^+$ )

Polymer 2:  $m/z = 43$  ( $C_3H_7^+$  oder  $C_2H_3O^+$ ) und 73 ( $C_4H_9O^+$  oder  $C_3H_5O_2^+$ )

Das Ausgasen von  $C_xH_yO_z$ -Spezies deutet auf eine Zersetzung der O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- und O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>-O-Brücken hin, die während der Synthesereaktion zwischen B und Glycerin bzw. Glykol eingebaut wurden. Ähnliche ausgasende Spezies konnten im gleichen Temperaturbereich bei Produkt 3 nicht beobachtet werden.

Die Massenabnahme zwischen 300 und 450 °C wurde auf das Ausgasen von Kohlenwasserstoffen ( $C_2H_4^+$   $m/z = 28$ ), wie in Abb. 3.10a gezeigt, zurückgeführt, während H<sub>2</sub> ( $m/z = 2$ ) und Methan (als  $CH_3^+$   $m/z = 15$ ) jeweils im Temperaturbereich 300-700 °C und 400-700 °C detektiert wurden (Abb. 3.10a). Im Fall von Polymer 1 zeigt die temperaturabhängige Entgasung von H<sub>2</sub> einen breiten Peak zwischen 400 und 700 °C (Abb. 3.10b), während Produkt 2 zwei Maxima bei 200-400 °C und 500-700 °C aufweist (Abb. 3.10c). Es ist ersichtlich, dass das Ausgasen von H<sub>2</sub> von der Entwicklung gasförmiger Kohlenwasserstoffe in allen drei Proben begleitet ist.





**Abb 3-10a-d: Thermogravimetrische Analyse mit in situ Massenspektrometrie zwischen Raumtemperatur und 1400 °C:**  
**a) Produkt 3** ( $\text{H}_2$   $m/z = 2$ ,  $\text{CH}_3^+$   $m/z = 15$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$   $m/z = 28$ ),  
**b) Produkt 1** ( $\text{CH}_4$   $m/z = 16$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$   $m/z = 27$ )  
**c) und d) Produkt 2** ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$   $m/z = 61$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$   $m/z = 70$ )

Trotz des ähnlichen thermischen Verhaltens der drei Polymere während der Pyrolyse zeigen die Produkte 1 und 2 eine ausgeprägte Massenabnahme bis 500 °C, die auf eine zusätzliche Entwicklung von Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Dieser Befund wird durch die Anwesenheit von Propen, das als  $[\text{C}_3\text{H}_5]^+$  Fragment mit  $m/z = 41$  detektiert und identifiziert wurde, gestützt. Im

Gegensatz dazu wurde die Bildung von Propen dies bei der hydrolysierten Probe 3 über den ganzen Temperaturbereich nicht nachgewiesen. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Massen  $m/z = 27$  und  $m/z = 28$  bei allen drei Polymeren detektiert und der Entgasung von  $C_2H_4$  zugeordnet wurden. Die Tatsache, dass  $m/z = 27$  bei der gleichen Temperatur wie  $m/z = 28$  auftaucht, schließt eine mögliche CO-Bildung mit der gleichen Masse  $m/z = 28$  aus. Sogar bei höheren Temperaturen wurde die Entwicklung von CO nicht nachgewiesen, was darauf hinweist, dass eine carbothermische Reaktion zwischen 1000 und 1400 °C nicht stattgefunden haben kann. Diese Erkenntnis ist von erheblicher Bedeutung, da neuere Untersuchungen an SiCO-Keramiken ergaben, dass die Zersetzung oberhalb 1000 °C in vielen Fällen mit der Bildung von CO und SiC infolge einer carbothermischen Reaktion einhergeht.<sup>121</sup> Ferner wurden die Signale höherer Massen wie  $m/z = 61$ ,  $m/z = 70$  (Abb. 3.10d) und  $m/z = 103$  bei 2 gemessen und wie folgt zugeordnet:  $m/z = 61$   $C_2H_5O_2^+$ ,  $m/z = 70$   $C_4H_6O^+$  oder  $C_5H_{10}^+$ , und  $m/z = 103$   $C_8H_7^+$ . Dabei wurde im selben Temperaturbereich das Signal  $m/z = 12$  für  $C^+$  aufgenommen und liefert damit einen weiteren Beweis für das Ausgasen von  $C_xH_yO_z$ -Molekülen.

In Tab. 3.3 ist die Elementaranalyse der Produkte 1, 2 und 3 vor und nach der Pyrolyse aufgelistet. Auffällig ist der große Unterschied im Sauerstoffgehalt der Polymere sowie die relativ ähnliche relative Menge an Sauerstoff in den abgeleiteten Keramiken K2 aus Probe 2 und K3 aus Probe 3. Die aus dem Polymer 1 abgeleitete Keramik K1 enthält etwa den doppelten molaren Anteil an Sauerstoff wie die beiden anderen Keramiken. Es kann aus Tab. 3.3 entnommen werden, dass der molare Sauerstoffanteil während der Pyrolyse bei K3 auf 25 %, bei K1 auf 37,5 % und bei K2 auf 57 % reduziert wurde. Eine Erklärung dafür liegt wahrscheinlich in den durch Wasser, Glycerin und Glykol eingebauten unterschiedlichen Brückeneinheiten. Da CO-, SiO- oder Boroxid-Spezies durch die TGA-MS-Untersuchungen nicht detektiert werden konnten, ist davon auszugehen, dass der Sauerstoffverlust mit der oben beschriebenen Ausgasung von Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffen während der Pyrolyse zu erklären ist.

Gleichzeitig ist der Kohlenstoffverlust der Probe 3 (51 %) im Vergleich zu 1 (80 %) und 2 (65 %) niedrig. Interessant ist es zu sehen, dass, ausgehend von Polymeren mit einem höheren Kohlenstoffgehalt (1 und 2), die Pyrolyse zu

keramischen Materialien mit einem vergleichbaren oder sogar niedrigeren molaren Kohlenstoffanteil führt.

Tab. 3.3: Elementaranalyse der Polymere und entsprechenden Keramiken nach der Pyrolyse bei 1400 °C unter Argon.

	Elementanteile der Polymere* (Gew.-%)					Zusammensetzung der Polymere (Berechnet)
	Si	B	C	Cl	O	
<u>1</u>	17.9	2.4	43.3	3.6	26.2	$\text{Si}_{2.9}\text{B}_{1.0}\text{C}_{16.5}\text{O}_{7.5}\text{Cl}_{0.5}$ $(\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_6)$
<u>2</u>	19.4	2.5	41.1	1.2	26.8	$\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{15.1}\text{O}_{7.3}\text{Cl}_{0.1}$ $(\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{O}_6)$
<u>3</u>	27.7	3.4	40.4	3.1	18.5	$\text{Si}_{3.1}\text{B}_{1.0}\text{C}_{10.8}\text{O}_{3.7}\text{Cl}_{0.3}$ $(\text{Si}_3\text{B}_1\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3)$
	Elementanteile der Keramiken (Gew.-%)					Zusammensetzung der erhaltenen Keramiken
	Si	B	C	Cl	O	
K1	39.2	3.15	17.80	0.66	37.98	$\text{Si}_{3.0}\text{B}_{0.6}\text{C}_{3.2}\text{O}_{5.1}(\text{Cl}_{<0.04})$
K2	41.3	0.83	30.76	0.57	24.68	$\text{Si}_{3.0}\text{B}_{0.2}\text{C}_{5.2}\text{O}_{3.1}(\text{Cl}_{0.04})$
K3	40.3	4.35	32.4	< 0.50	21.9	$\text{Si}_{3.0}\text{B}_{0.8}\text{C}_{5.7}\text{O}_{3.0}(\text{Cl}_{<0.02})$

\* Der Wasserstoffgehalt wurde hier nicht analysiert und wird angenommen mit 6,9 Gew.-% für 3, 6,6 Gew.-% für 1 und 9 Gew.-% für 2, so dass die Summe 100 % ergibt.

Abb. 3.11 zeigt die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der Keramiken K1, K2 und K3. Das Spektrum von Boroxid  $\text{B}_2\text{O}_3$ , das unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurde, ist zum besseren Vergleich mitdargestellt.<sup>120</sup>



Die Spektren der drei keramischen Proben weisen verschiedene Merkmale auf. Das Spektrum von K1 zeigt eine quadripolare Linienform zweiter Ordnung, was für eine trigonale Symmetrie des Bors charakteristisch ist. Des Weiteren fällt auf, dass sich die  $^{11}\text{B}$ -Spektren der Probe K1 und des  $\text{B}_2\text{O}_3$  sehr ähneln, was darauf schließen lässt, dass die Keramik K1  $\text{BO}_3$ -Einheiten wie in  $\text{B}_2\text{O}_3$  enthält. Anders als bei K1 zeigt das Spektrum der Probe K3 eine breite und symmetrische Kurve, die ebenfalls auf eine trigonale Symmetrie des Bors hinweist, allerdings mit einer anderen chemischen Umgebung als in reinem  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Das  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektrum der Probe K2 ist sehr wahrscheinlich eine Überlappung von zwei verschiedenen trigonalen Verbindungen (sowohl  $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=\text{B}$  als auch  $=\text{B}-\text{O}-\text{Si}=\text{B}$ ).<sup>70</sup>

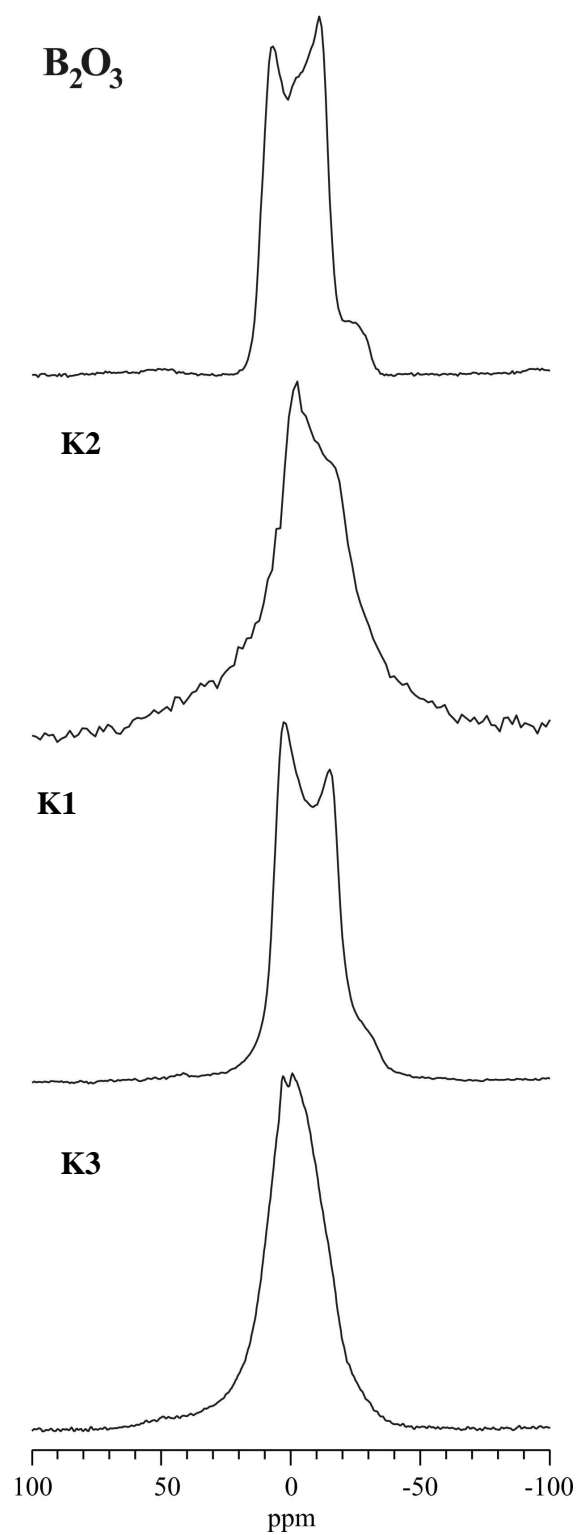


Abb 3-11:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren von K1, K2 und K3 nach der Pyrolyse bei 1400 °C

### 3.2.2 Pyrolyse des Polymers 4

Die thermische Zersetzung der partiell hydrolysierten Probe 4 ergab die in Abb. 3.12 dargestellten TGA-Kurven.

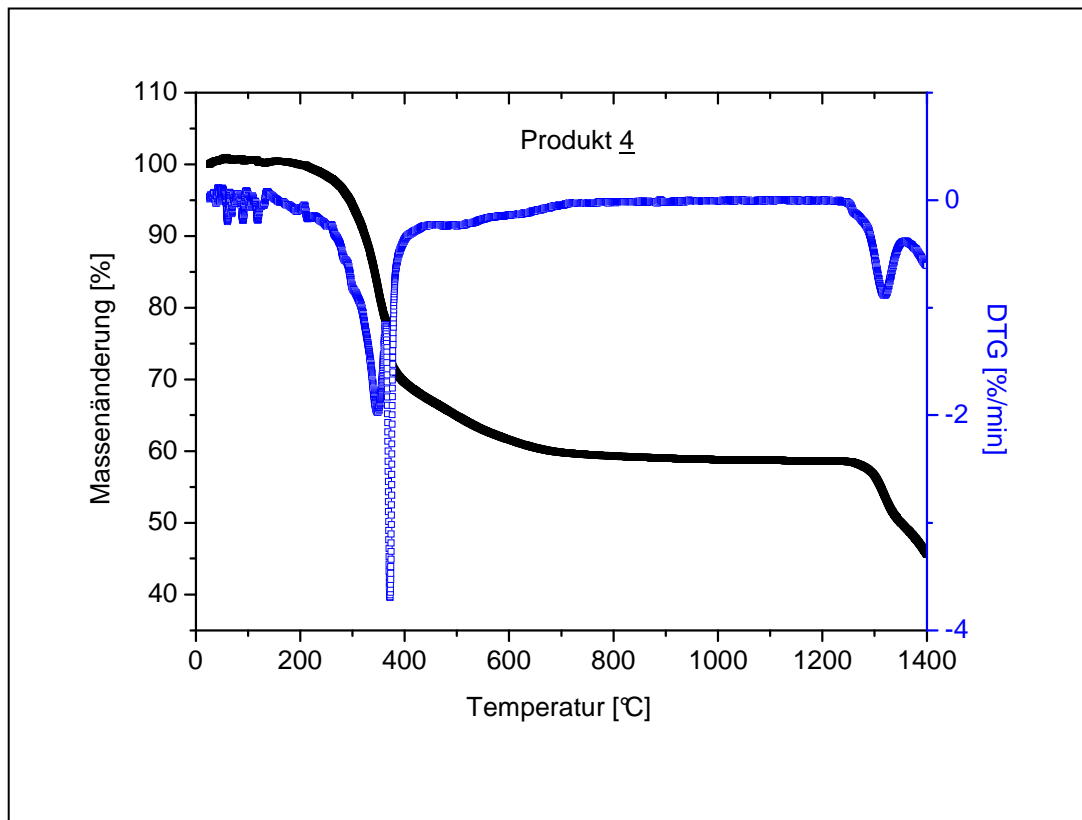
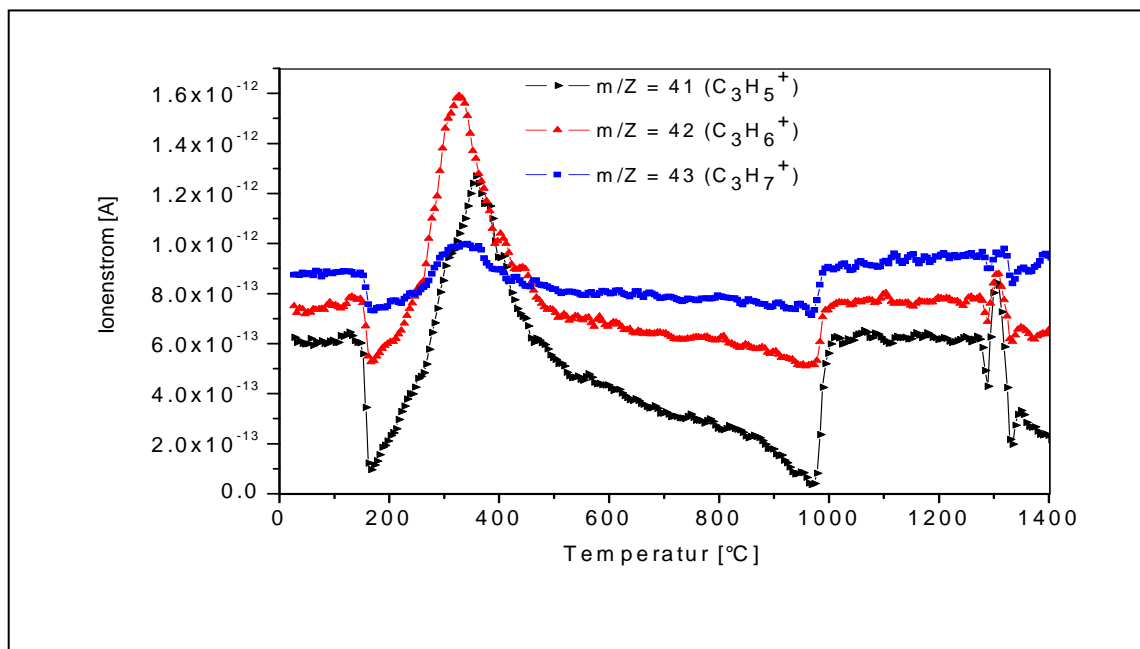
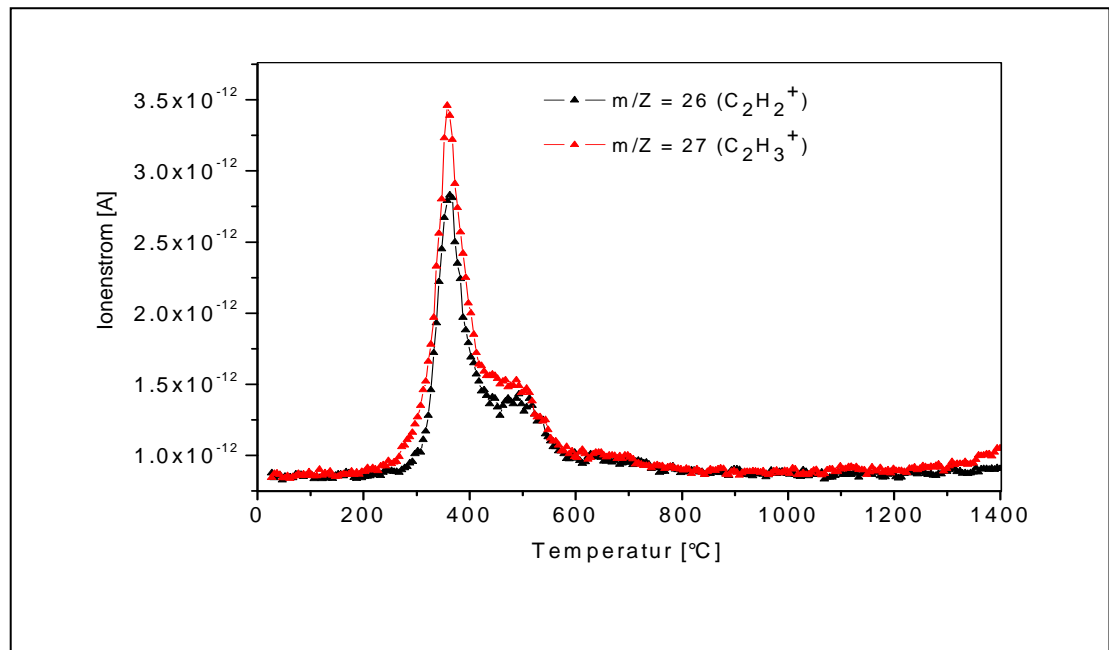


Abb 3-12: Thermogravimetrische Analyse des Polymers 4.

Der Massenverlust erfolgt in drei Temperaturabschnitten: 200 - 400 °C, 400 - 600 °C und 1250 - 1400 °C. Der erste Massenverlust beträgt ca. 30 %, der zweite 11 % und der dritte etwa 17 %. Somit beträgt die keramische Ausbeute bei 1400 °C ca. 45 %. Die massenspektrometrische Analyse zeigt, dass die erste und größte Massenabnahme durch die Ausgasung Kohlenwasserstoffen, wie in Abb. 3.13 dargestellt, erfolgt. Die Sprünge im MS-Signal lassen sich durch Druckabfälle bzw. Druckanstiege im Transfersystem erklären. Bei starker Gasentwicklung kann das Vakuum zunächst fallen oder bei erneutem Freiwerden der Einlassöffnungen zum Beispiel aufgrund von höherer Temperaturen wieder ansteigen. Die analysierten Massen können folgenden Fragmenten zugeordnet werden:

$m/z = 26$  ( $C_2H_2^+$ ),  $27$  ( $C_2H_3^+$ ),  $28$  ( $C_2H_4^+$  oder  $CO^+$ ),  $41$  ( $C_3H_5^+$ ),  $42$  ( $C_3H_6^+$ ),  $43$  ( $C_3H_7^+$ )

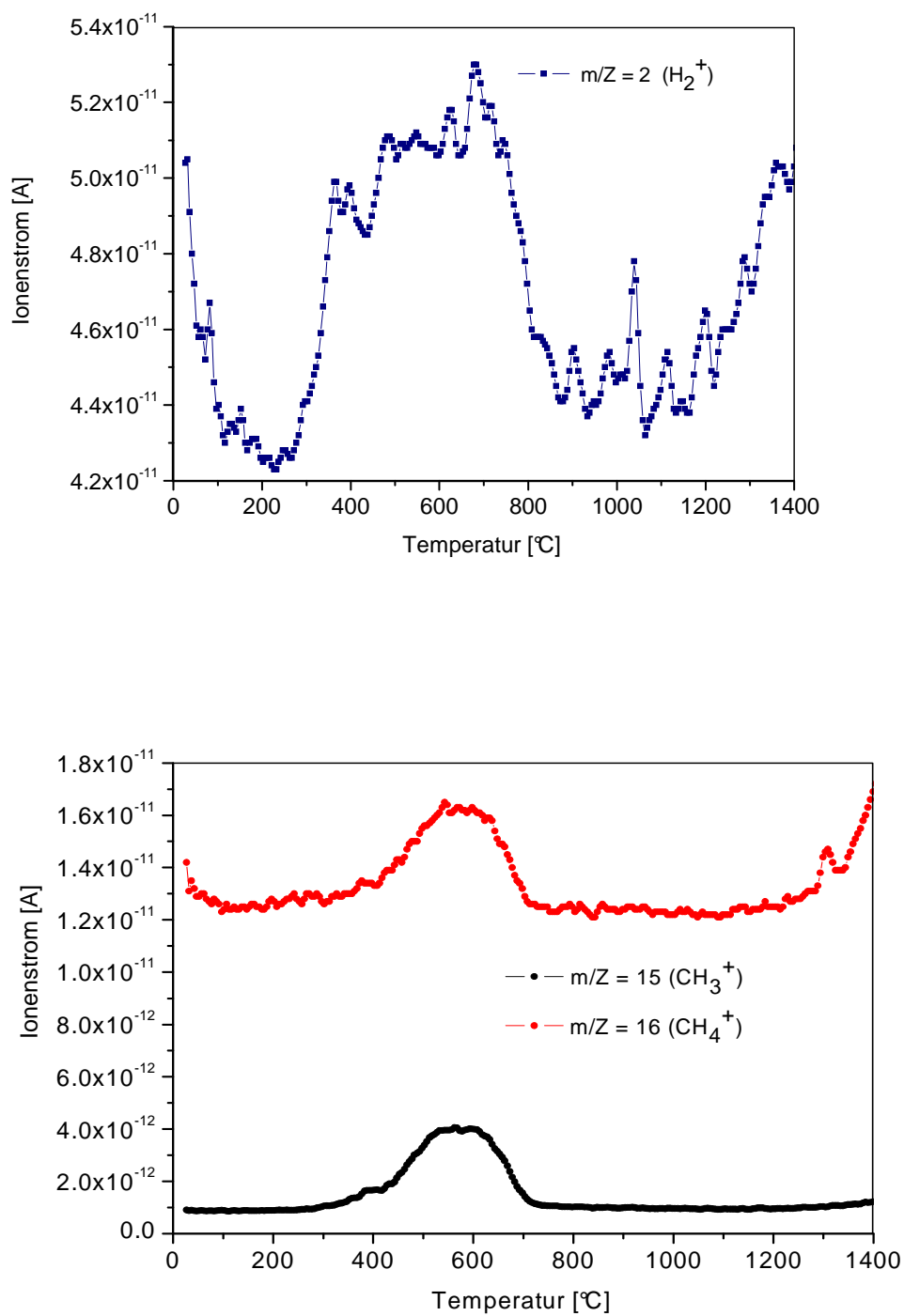
Die Zersetzung zwischen  $400$  und  $600$  °C ist durch die Ausgasung von Wasserstoff ( $m/z = 2$ ) und Methan ( $m/z = 16$  bzw.  $CH_3^+$   $m/z = 15$ ) gekennzeichnet und mit einer weiteren Massenabnahme verknüpft (Abb. 3.14).



**Abb 3-13: Thermogravimetrische Analyse mit in situ Massenspektrometrie zwischen Raumtemperatur und  $1400$  °C. Die Ausgasung der analysierten Kohlenwasserstoffe findet bei ca.  $400$  °C statt.**

Anders als im Falle von Produkt 3 wurden die Massen  $m/z = 41-43$  detektiert und weisen auf Si-C-Bindungsspaltungen und anschließende Umordnungsreaktionen hin. Das Ausgasen von  $H_2$  und  $CH_4$  ist mit dem Übergang vom organischen zum anorganischen Netzwerk begleitet.<sup>122-123</sup>

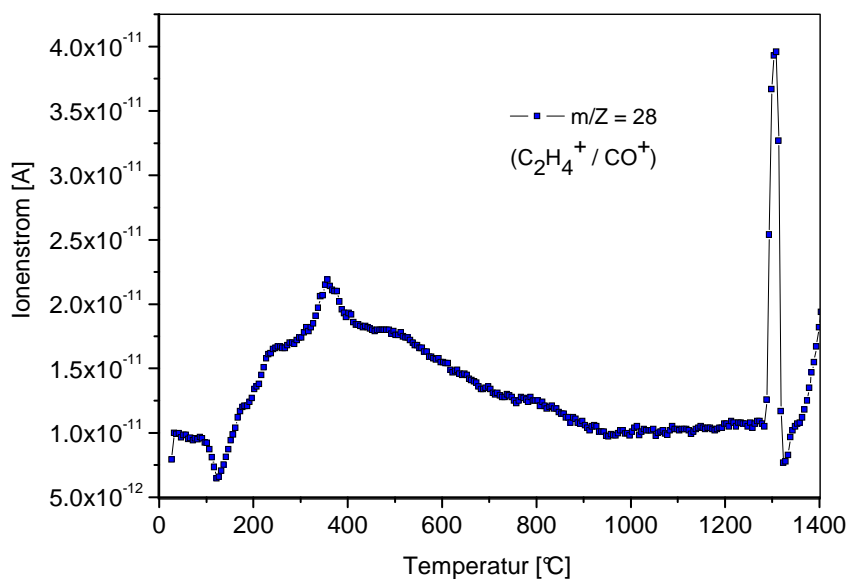
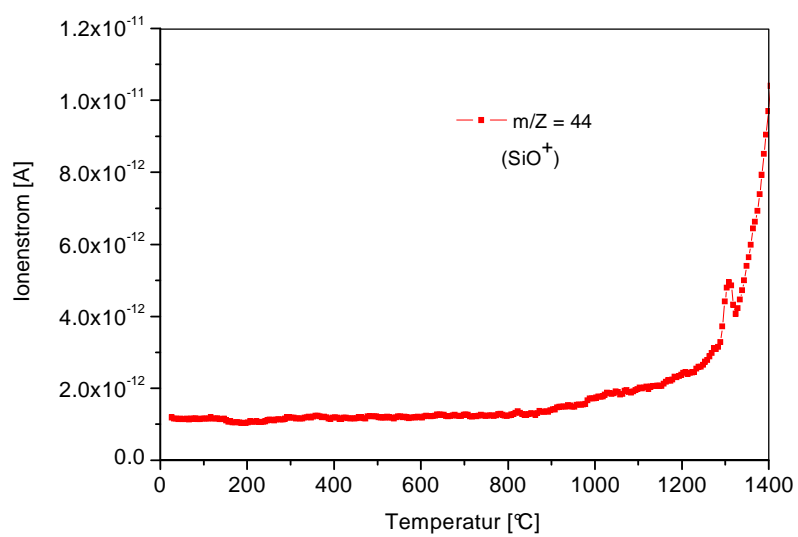
Zwischen 600 und 1250 °C bleibt die Masse nahezu konstant und fällt dann oberhalb 1250 °C ab, wie durch die DTG-Kurve verdeutlicht wird.



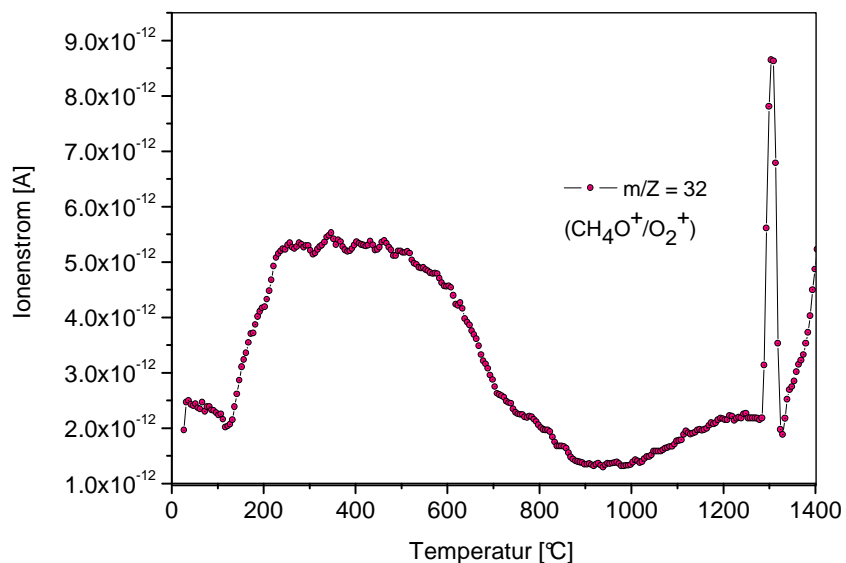
**Abb 3-14: TG/MS-Analyse des Produkts 4. Die Signale  $m/z = 2$  und  $m/z = 15$  weisen auf Umordnungsreaktionen innerhalb des Netzwerkes hin.**

Weitere Signale, nämlich  $m/z = 28$  und  $m/z = 44$ , wurden bei Temperaturen oberhalb  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  detektiert und wurden den Fragmenten  $\text{CO}^+$  bzw.  $\text{SiO}^+$  zugeordnet (Abb. 3.15). Außerdem wurde in dem gleichen Temperaturbereich das Signal  $m/z = 32$  ( $\text{O}_2^+$ ) aufgenommen und beweist damit, dass Sauerstoffhaltige Spezies aus dem Material verdampft sind und somit eine carbothermische Reaktion stattgefunden hat (Reaktion a).<sup>124</sup>









**Abb 3-15:** Die MS-Analyse zeigt die Entwicklung von sauerstoff-haltigen Fragmenten und damit einen Hinweis auf eine carbothermische Reaktion oberhalb 1250 °C.

Es wurde während der Pyrolyse keine Chlorentwicklung ( $m/z = 35$ ) detektiert. Die im Precursor an Silicium gebundenen Chloratome werden während der Wärmebehandlung nicht abgespalten und bleiben in der Matrix zurück. Eine Elementaranalyse (Tab. 3.4) des Produkts 4 (K4) nach der Pyrolyse bei 1400 °C zeigt einen Chloranteil von 7.2 Gew.-%.

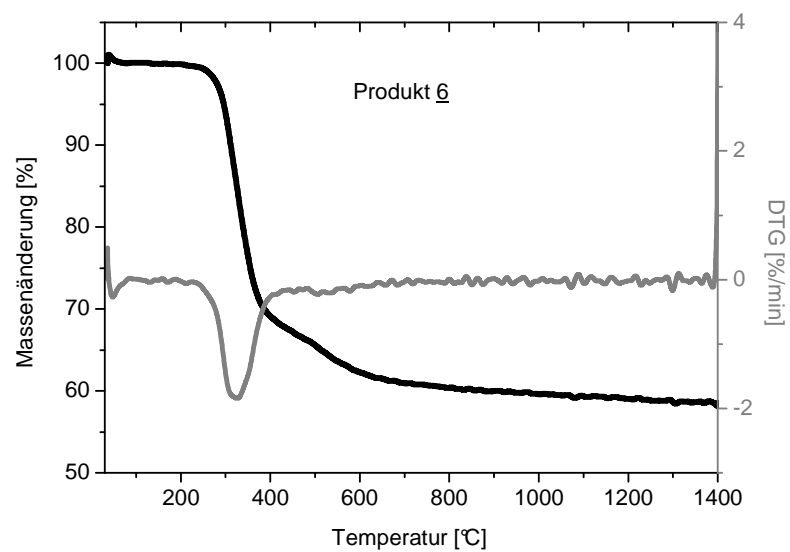
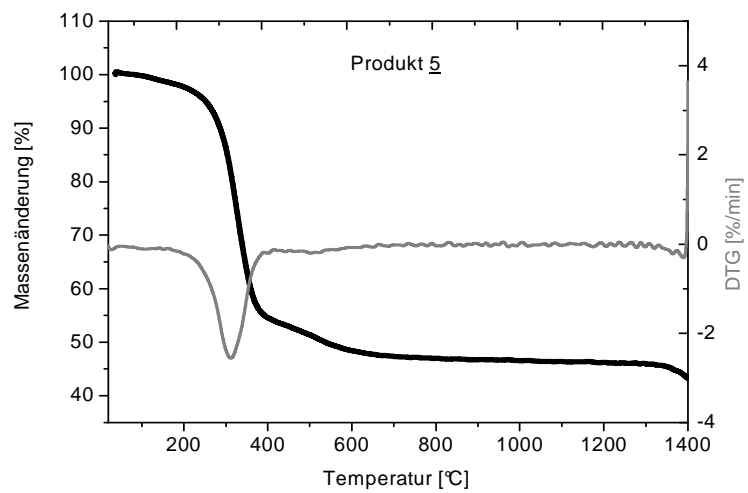
Tab. 3.4: Elementanteile in der Keramik K4.

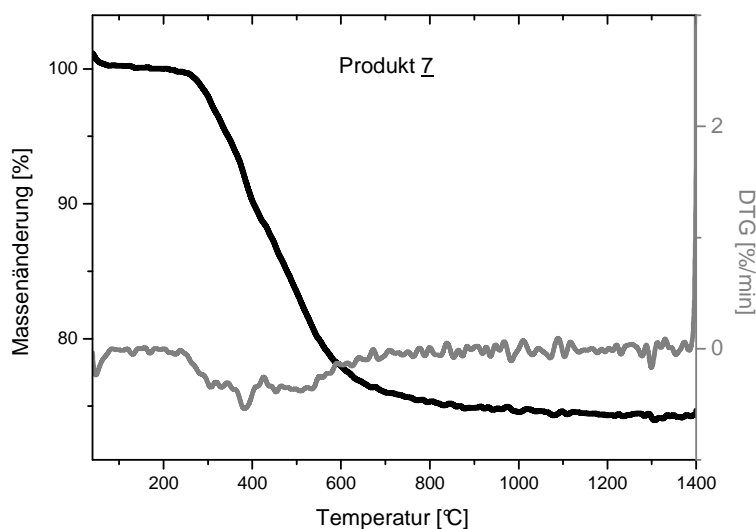
Elementanteile in K4 [Gew.-%]					Stoichiometrie von K4
Si	B	C	O	Cl	
36.4	3.57	27.5	23.2	7.2	$\text{SiB}_{0.2}\text{C}_{1.8}\text{O}_{1.1}(\text{Cl}_{7.2})$

### 3.2.3 Pyrolyse der Polymere 5, 6 und 7

Analog zu der thermischen Behandlung von 1, 2 und 3 werden die Ergebnisse der Pyrolyse von 5, 6 und 7 gegenüber gestellt, weil sich die Polymere nur darin unterscheiden, wie viel Wasser als Polymerisationsmittel während der Synthese zugegeben wurde. Somit, sollten sie sich in der Struktur nicht unterscheiden. Nichtsdestotrotz muß mit Unterschieden während der thermischen Zersetzung gerechnet werden, da die Polymere verschiedene Vernetzungsgrade aufweisen, wie schon an ihren Fließverhalten und Aggregatzuständen festgestellt wurde.

In Abb. 3.16 und Abb. 3.17 sind die Ergebnisse der TGA/MS-Analyse dargestellt. Die Kurven der Produkte 5, 6 und 7 zeigen alle einen Massenverlust zwischen 200 und 400 °C, wo die meisten leichtflüchtigen Komponenten entwichen sind.<sup>125</sup> Der DTG-Kurve in Abb. 3.18 kann man entnehmen, dass die maximale Zersetzungsrate etwa zwischen 300 und 380 °C stattfindet. Die Produkte zeigen eine nahezu konstante Masse von 800 bis 1400 °C, außer bei 5, bei dem eine leichte Gewichtsabnahme ab 1350 °C zu beobachten ist. Die keramischen Ausbeuten von 5, 6 und 7 betragen 45, 58 bzw. 75 Gew.-%, was den Einfluss des Vernetzungsgrades auf das Zersetzungsverhalten der Polymere verdeutlicht.

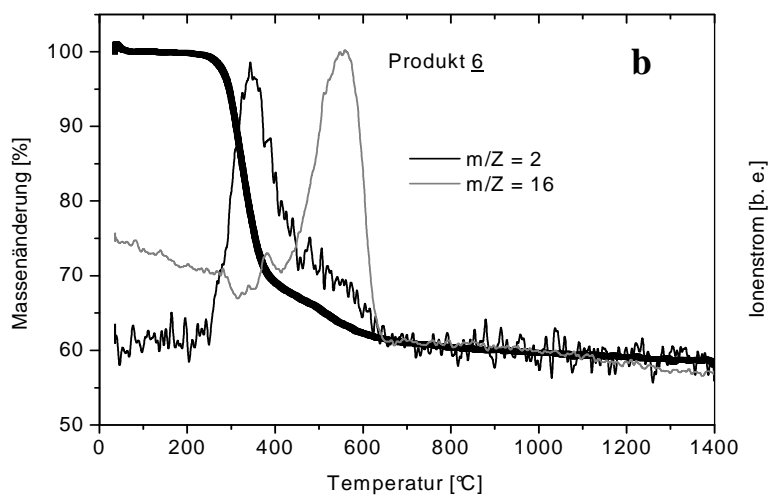
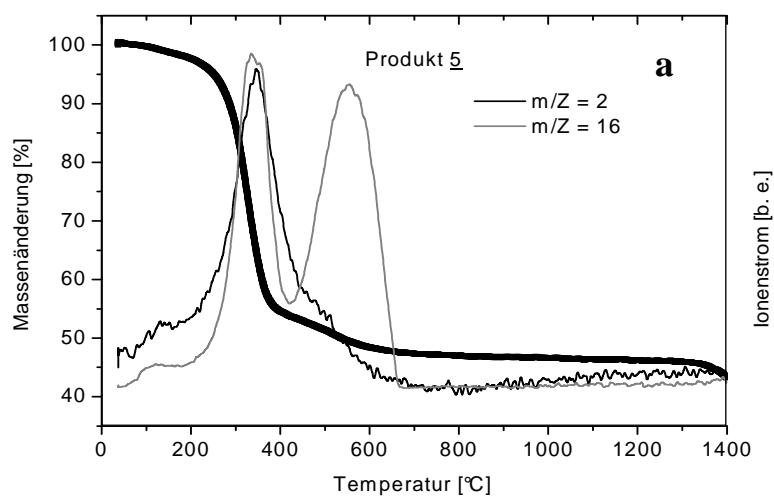


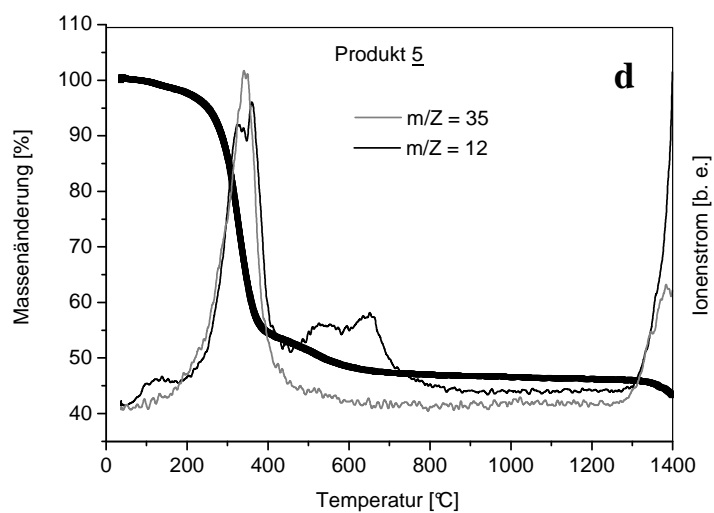
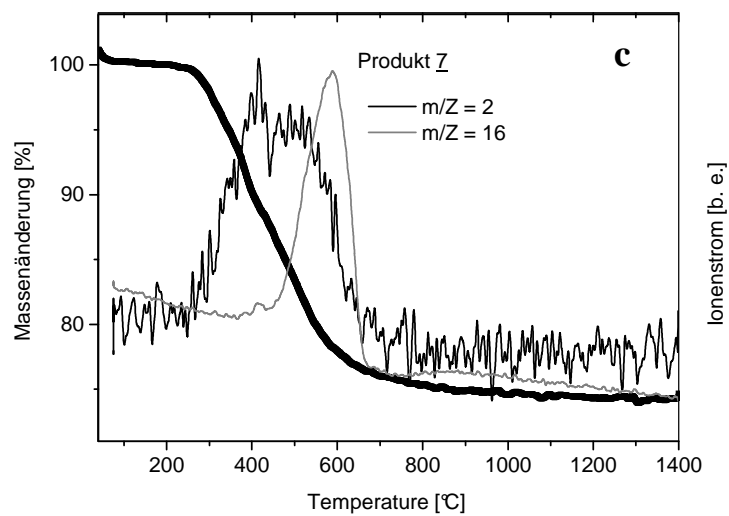


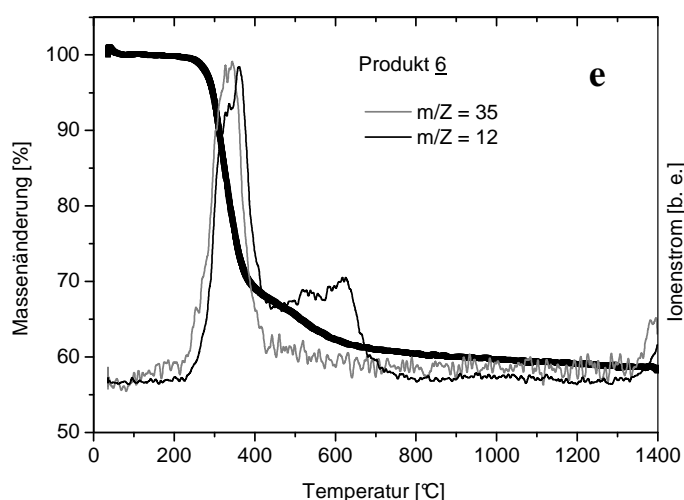
**Abb 3-16: Thermogravimetrische Analyse (TGA) der Polymere 5, 6 und 7. Die DTG-Kurven sind grau markiert.**

Die Ergebnisse der in situ Massenspektrometrie sind in Abb. 3.17 dargestellt. Der Massenverlust zwischen 200 und 700 °C ist auf das Entweichen von  $H_2$  ( $m/z = 2$ ) und  $CH_4$  ( $m/z = 16$ ) zurückzuführen. Obwohl sich die gleichen Spezies in diesem Temperaturbereich entwickeln, sollte der Unterschied der Intensität der Ionenströme für das Signal  $m/z = 16$  erwähnt werden. Für das Polymer 5 erfolgt die Ausgasung von Methan  $CH_4$  in zwei Schritten, während das Ausgasen bei den Produkten 6 und 7 nur in einem Schritt erfolgt. Das Polymer 5 enthält im Vergleich zu 6 und 7 einen größeren Anteil an  $Si-OCH_3$ -Gruppen. Die TGA-Kurve von 5 zeigt außerdem den Beginn einer weiteren Massenabnahme, wo das Signal  $m/z = 12$  für Kohlenstoff aufgenommen wird. Der Ursprung der Kohlenstoffausgasung kann in diesem Fall nicht mit einer carbothermischen Reaktion erklärt werden und bleibt zunächst unklar, da weder Signale für  $SiO$  noch  $CO$  identifiziert wurden. Sowohl im Bereich 200 - 400 °C als auch zwischen 1300 und 1400 °C ist  $Cl_2$  mit  $m/z = 35$  bei den Polymeren 5 und 6 analysiert worden. Die Ausgasung von chlorhaltigen Spezies bei niedrigeren Temperaturen zeigt, dass die Methanolyse von B bei Synthese von 5 und 6 nicht vollständig abgelaufen war und die Hydrolysereaktion ebenfalls nicht zur Bildung chlorfreier Polymere führte. Im Gegensatz dazu wurden bei der Analyse von Polymer 7 keine chlorhaltigen Spezies über dem gesamten

untersuchten Temperaturbereich gefunden. Dies untermauert die Annahme, dass die bei der Hydrolyse benutzte hohe Wassermenge zur Bildung chlorfreier Polymere führt.







**Abb 3-17: Thermogravimetrische Analyse mit in situ Massenspektrometrie zwischen Raumtemperatur und 1400 °C. Die Entwicklung von  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ) und  $\text{H}_2$  ( $m/z = 2$ ) taucht bei allen drei Polymeren 5, 6 und 7 auf (a-c). Die Signale mit  $m/z = 12$  und 35 sind in (d) und (e) abgebildet. Die Masse  $m/z = 12$  ist Kohlenstoff zuzuordnen und  $m/z = 35$  deutet auf Chlor hin und wurde nur bei 5 und 6 identifiziert.**

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der pyrolysierten Polymere sind in Tab. 3.5 aufgelistet. Die Massenanteile von Si, B und C liegen in demselben Bereich, was etwa mit dem erwarteten Elementverhältnis im Monomer B übereinstimmt. Obwohl sich die Polymere in der während der Polymerisationsreaktionen eingesetzten Wassermenge unterscheiden, kann man aus der Elementaranalyse der Keramiken ablesen, dass der Sauerstoffanteil in der aus 7 abgeleiteten Keramik K7 nur um 2 Gew.-% höher ist als in K5. Folglich hat das B/ $\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis während der Hydrolyse im Bezug auf die keramische Zusammensetzung keinen signifikanten Einfluss. Die Restmenge an Chlor ist kleiner als 0.5 Gew.-% bei allen Proben und bestätigt damit, dass das enthaltene Chlor während der Pyrolyse aus den Polymeren entfernt wurde.

Tab.3.5: Elementaranalyse der Keramiken K5, K6 und K7 nach der Pyrolyse bei 1400 °C unter Argon.

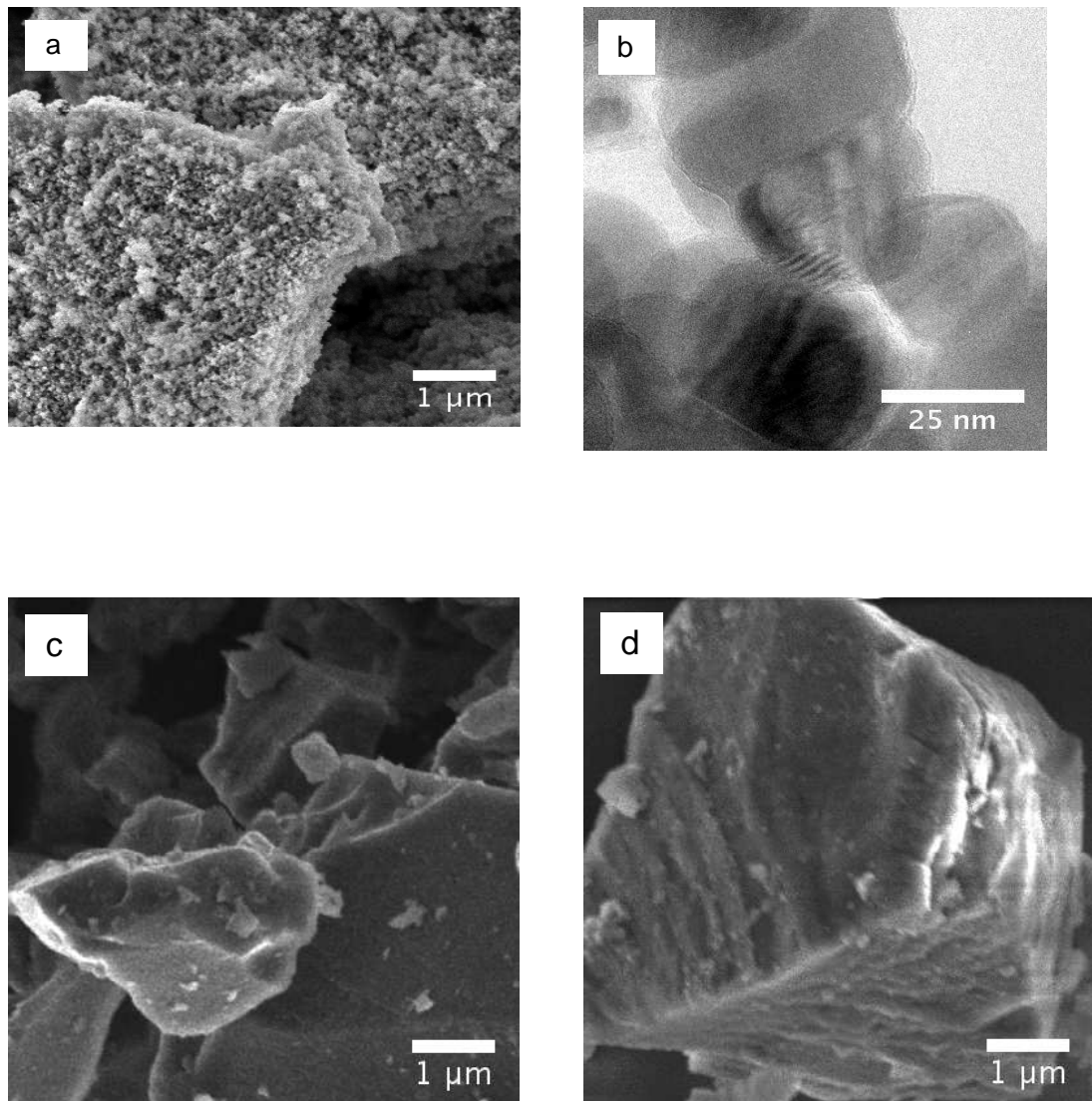
	Elementanteile in den Keramiken [Gew.-%]					Stöchiometrie der Keramiken
	Si	B	C	O	Cl	
<b>K5</b>	38.2	4.02	28.89	28.05	<0.5	$\text{SiB}_{0.26}\text{C}_{1.77}\text{O}_{1.29}(\text{Cl} < 0.1)$
<b>K6</b>	40.2	3.79	31.83	24.10	<0.5	$\text{SiB}_{0.24}\text{C}_{1.84}\text{O}_{1.04}(\text{Cl} < 0.1)$
<b>K7</b>	37.3	4.53	26.27	30.07	<0.5	$\text{SiB}_{0.31}\text{C}_{1.65}\text{O}_{1.41}(\text{Cl} < 0.1)$

### 3.3 Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung von SiBCO-Keramiken

#### 3.3.1 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Keramiken 1, 2 und 3

Der Einfluss des Vernetzungsmittels auf die Morphologie von SiBCO-Keramiken nach thermischer Behandlung bei 1400 °C wurde durch Rasterelektronenmikroskopie erfasst. Wie in Abb. 3.18 ersichtlich, weist die SiBCO-Matrix des Produkts 3 20 bis 50 nm große SiC-Partikel auf (Abb. 3.18b). Die Produkte 1 und 2 zeigten aber SiBCO-Fragmente mit feinerer Oberflächenstruktur (Abb. 3.19c und 3.18d) und ohne zusätzliche Bildung kristalliner Nanopartikel.

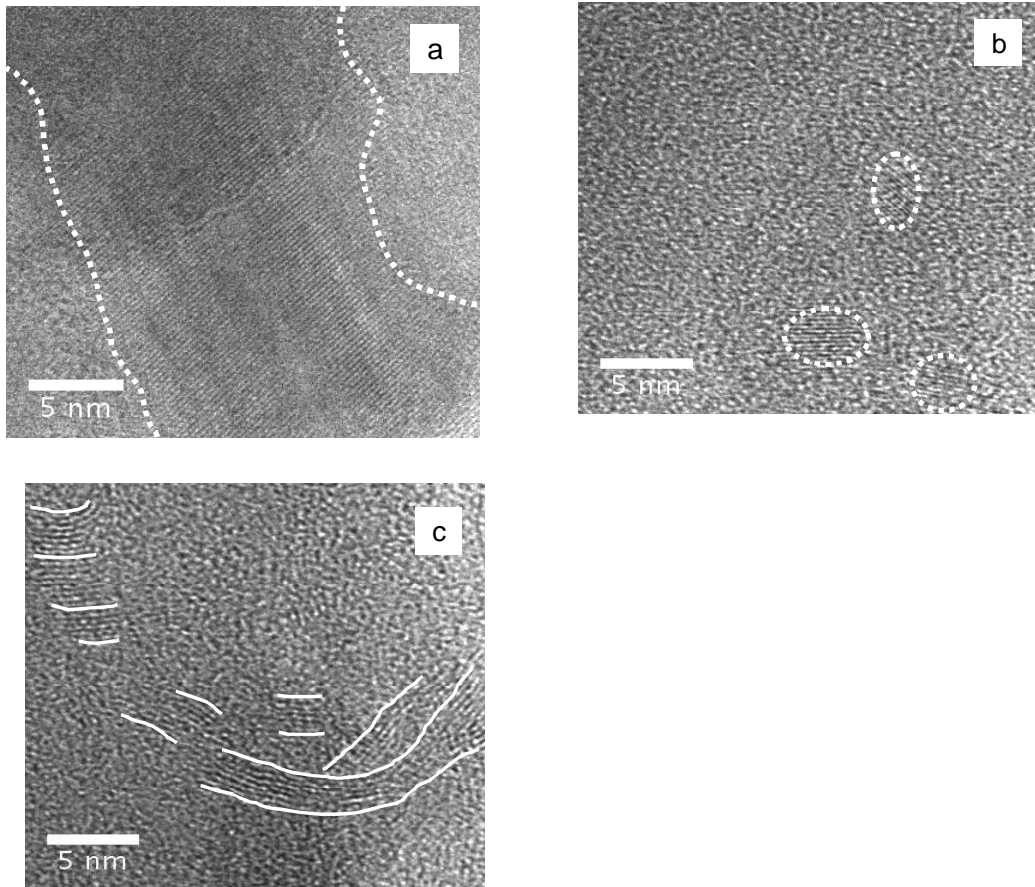




**Abb 3-18: (a, c, d) REM-Oberflächenaufnahmen von SiBCO-Fragmenten pyrolysiert bei 1400 °C. (a) Produkt 3, (c) Produkt 1 und (d) Produkt 2. (b) TEM-Abbildung von Produkt 3. Sie zeigt die Morphologie eines Partikels in der Nähe der SiBCO-Oberfläche.**

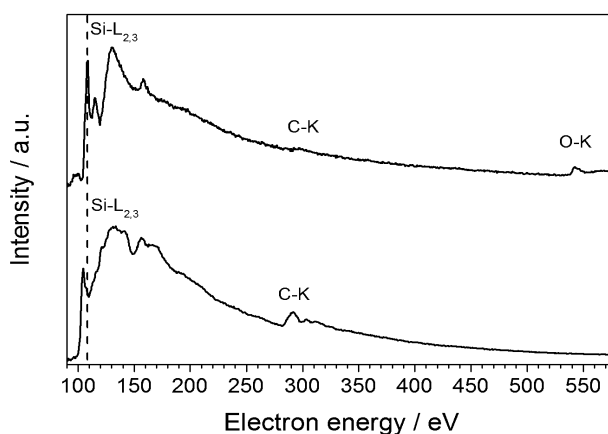
Mittels hochauflösender TEM konnten Informationen über die Größe, Verteilung und chemische Zusammensetzung von kristallinen Bereichen innerhalb der SiBCO-Matrix erhalten werden. Abb. 3.19a zeigt, dass das Produkt 3 zahlreiche nanokristalline Einlagerungen enthält. Auf der anderen Seite weist die Probe 1 nur wenige SiC-Kristallite auf, wobei das Produkt 2 gar keine SiC-Kristalle enthält (Abb. 3.19c). Die Bildung von turbostratischem Graphit wurde allerdings

in allen 3 Keramiken und besonders bei Produkt 2 analysiert (durchgezogene Linien).



**Abb 3-19: HRTEM-Abbildungen zeigen die Bildung von kristallinem SiC in a) Produkt 3, b) Produkt 1 und c) Produkt 2 nach der Pyrolyse bei 1400 °C. Die Ausrichtung der Graphen-Schichten sind mit durchgezogenen, die SiC-Einschlüsse mit gestrichelten Linien markiert.**

EEL-Spektroskopie des Produkts 3 zeigte, dass die Kohlenstoffverteilung ziemlich inhomogen ist. In dieser Probe liegt die Si-L<sub>2,3</sub>-Kante in einem für SiO<sub>2</sub>-typischen Bereich, während sie für die beobachteten Einsprenglinge mit der von SiC übereinstimmt (Abb. 3.20). Die Intensität des C-K-Peaks ist sehr schwach für die amorphen Bereiche, was darauf hindeutet, dass die Zusammensetzung kohlenstoffarm ist und etwa der von SiO<sub>2</sub> entspricht, während sich der gesamte Kohlenstoff in der kristallinen SiC-Phase befindet.



**Abb 3-20: EEL-Spektrum von Produkt 3: amorphe Matrix (oben) und SiC-Bereiche (unten).**

Die SiC-Abscheidung ist bei den Produkten 1 und 2 viel weniger ausgeprägt. Abb. 3.21 zeigt den Vergleich der C-K-Kanten in den EEL-Spektren der Produkte 1, 2 und 3 nach der Pyrolyse bei 1100 und 1400 °C. Während alle drei Proben ähnliche C-K-Banden bei 1100 °C erkennen lassen, wird der Unterschied bei höheren Temperaturen sichtbar: zusammen mit der oben erwähnten Abnahme der C-K-Kante in der SiBCO-Matrix in Produkt 3 infolge der SiC-Abscheidung wird der Peak bei 284 eV für das Produkt 2 deutlicher und weist auf eine zunehmende Kohlenstoffabscheidung in dieser Probe bei 1400 °C hin, was mit den beobachteten Graphenschichten in Abb. 3.19c übereinstimmt.

Auf der anderen Seite ist die Abscheidung von Kohlenstoff in der Probe 1 aufgrund des niedrigeren Kohlenstoffanteils weniger ausgeprägt (siehe Tab. 3.3). Außerdem bringt die Struktur der Si-L<sub>2,3</sub>-Kante weitere Befunde mit sich: der erste Peak für das Produkt 1 zeigt eine relativ schwache Intensität und einen etwas breiteren Ausläufer in Richtung niedrigerer Energien, was auf eine Zunahme der karbidischen Bindungen des Siliciums (Abb. 3.22) hindeutet. Die O-K-Kante im ELNES des Produktes 3 nach der Pyrolyse bei 1400 °C zeigt eine Verschiebung zu höheren Energien (Abb. 3.23), was für eine Zunahme der Anzahl der Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre des Siliciums spricht.

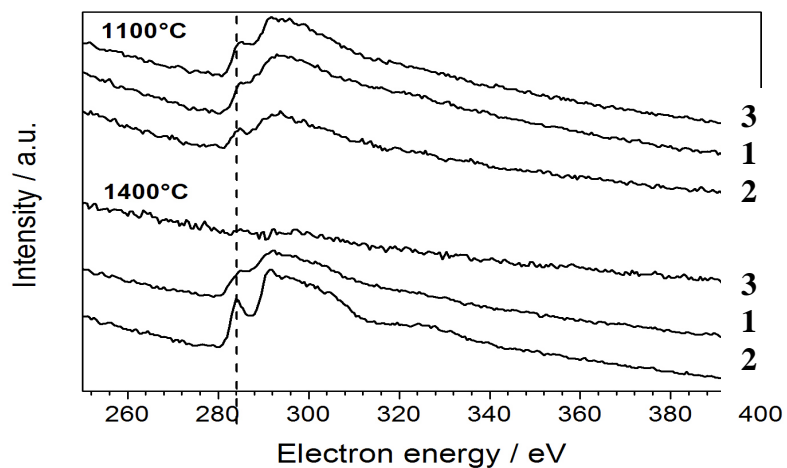


Abb 3-21: EEL-Spektren mit C-K-Kante der Produkte 1, 2 und 3 nach der Pyrolyse bei 1100 °C (oben) und 1400 °C (unten).

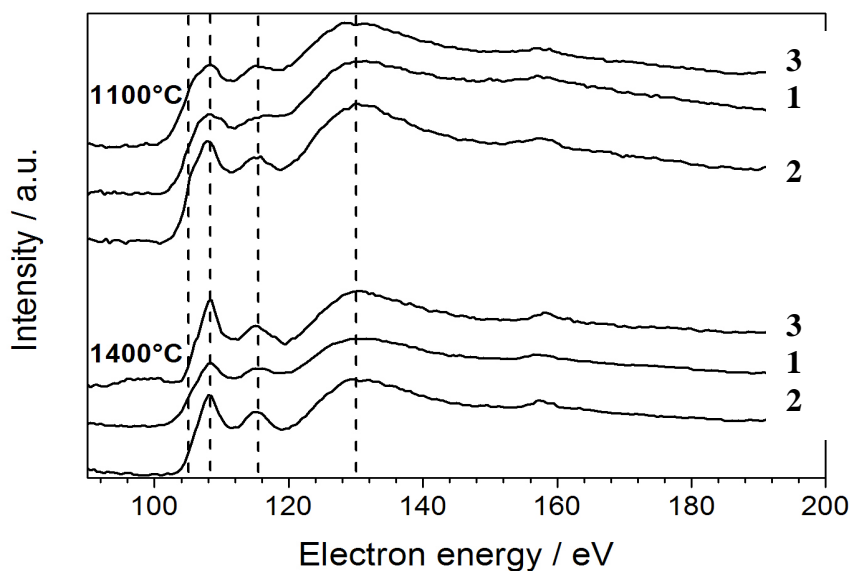


Abb 3-22: EEL-Spektren mit Si-L<sub>2,3</sub>-Kante der Produkte 1, 2 und 3 nach der Pyrolyse bei 1100 °C (oben) und 1400 °C (unten).

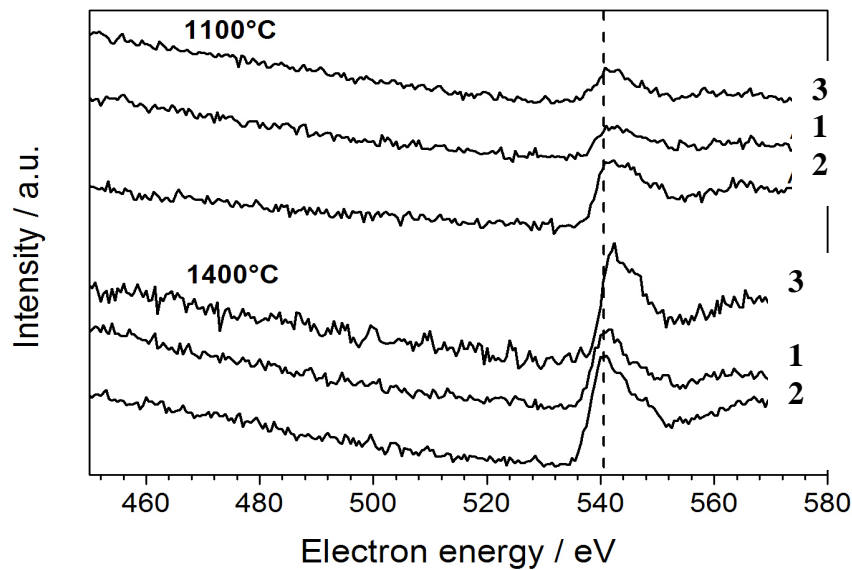
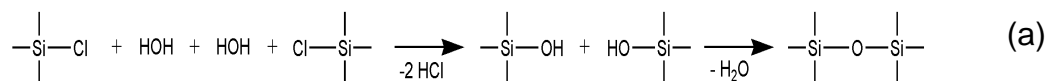


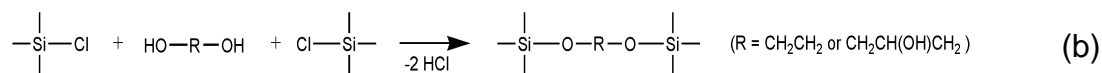
Abb 3-23: EEL-Spektren mit O-K-Kante der Produkte 1, 2 und 3 nach der Pyrolyse bei 1100 °C (oben) und 1400 °C (unten).

### 3.3.2 Einfluss von Sauerstoff auf die Stabilität von 1, 2 und 3

Sowohl die beobachteten unterschiedlichen Stabilitäten der drei Produkte hinsichtlich der Komponentenabscheidung als auch die SiC-Abscheidung bei hohen Temperaturen können durch die verschiedenen Sauerstoffgehalte in den Precursoren aufgrund der entsprechenden Vernetzungsreaktion erklärt werden. Im Fall des Produkts 3 wird während der Hydrolyse von B nur ein Sauerstoffatom als Brücke zwischen zwei Siliciumatomen eingebaut:



Dagegen werden bei der Alkoholyse (Synthese von 1 und 2) Alkoxy-Gruppen mit mindestens zwei O-atomen eingebaut:



Folglich wird mindestens zweimal so viel gebundener Sauerstoff in den substituierten Alkoxysilanen geliefert. Das Ergebnis der Elementaranalyse untermauert diese Aussage. Das Produkt 1 (Umsetzung mit Glycerin) zeigt in der Tat den höchsten Sauerstoffgehalt (Tab. 3.3), während Produkt 3 (Umsetzung mit Wasser) den niedrigsten Sauerstoffanteil aufweist.

Kaneko et al.<sup>126</sup> berichteten über den Einfluss von Sauerstoff auf die SiC-Abscheidung in SiCO-Keramiken. Sie fanden heraus, dass SiCO-Keramiken mit hohem Sauerstoffgehalt aus einer einzigen amorphen Phase bestehen. Dies bestätigt unsere Befunde, wobei die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Keramiken auch tendenzielle Abweichungen aufweisen. Es konnte beobachtet werden, dass lokale Eigenschaften der Polymere, die durch eingebaute Brückeneinheiten erzeugt wurden, das Kristallisationsverhalten der Keramiken stark beeinflussen. Zum Beispiel sieht man, dass das Produkt 1 mit einem Sauerstoffanteil von 42.7 mol % immer noch einige wenige SiC-Einschlüsse in der Matrix nach der Pyrolyse bei 1400 °C enthält, wohingegen die Keramik des Produkts 2 mit 26.9 mol % Sauerstoff frei von SiC-Kristalliten ist.

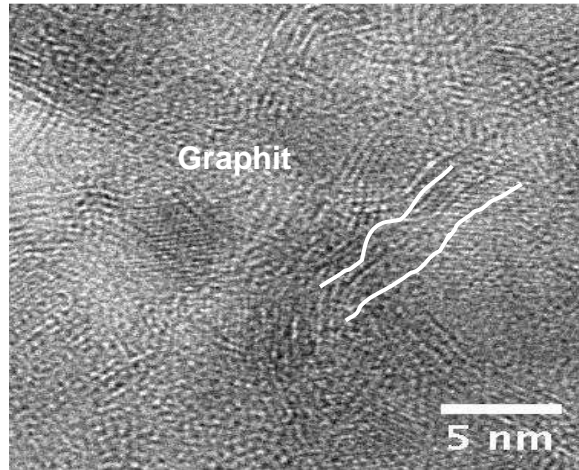
Der Vergleich der Änderungen von Kohlenstoffanteilen in den drei Produkten ist ebenfalls von Interesse. Die Ausgangswerte sind 59.9, 56.4 bzw. 57.7 mol % für 1, 2 bzw. 3. Nach der Pyrolyse bei 1400 °C betragen diese 26.8, 45.1 bzw. 45.5 mol %. Selbst bei etwa gleichen Kohlenstoffgehalten in den Produkten 2 und 3 nach der Pyrolyse (45.1 und 45.5 mol %) ist die Verteilung von Kohlenstoff in beiden Materialien unterschiedlich: in 1 liegt der Kohlenstoff zum größten Teil an Silicium gebunden in Form von SiC vor, während der etwa gleiche Kohlenstoffanteil (bei vergleichbarem Sauerstoffgehalt) in der Matrix von Produkt 3 verteilt ist und als Graphen-Schichten und nicht als SiC-Nanokristalle vorliegt.

### 3.3.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Keramik 4

Das Produkt 4 wurde durch partielle Hydrolyse von Monomer B synthetisiert, bei 1400 °C pyrolysiert und elektronenmikroskopisch untersucht. In Abb. 3.24 sieht man, dass sich ähnlich wie bei Produkt 3 Bereiche gebildet haben, die aus SiC und turbostratischem Graphit bestehen, wobei sie sich bei 4 überlagern und nicht einzelne, abgegrenzte Regionen bilden. Nach der Wärmebehandlung bei 1400 °C besteht die Mikrostruktur der Probe 4 ausschließlich aus SiC und „freiem“ Kohlenstoff mit einem kleinem Anteil an nicht kristallisierter SiBCO-Matrix zwischen den kristallinen Bereichen. In Tab. 3.6 ist die elementare Zusammensetzung dieser Keramik dargestellt und zeigt, dass nach der Wärmebehandlung bei 1400 °C noch etwa 7.2 Gew.-% Chlor in der Probe analysiert wurden.

Tab. 3.6: Elementanteile in Keramik 4 nach der Pyrolyse bei 1400 °C.

Elementanteile in der Keramik der Probe <u>4</u>					Stöchiometrie der Keramik <u>4</u>
Si	B	C	O	Cl	
36.4	3.57	27.5	23.2	7.2	$\text{SiB}_{0.2}\text{C}_{1.8}\text{O}_{1.1}\text{Cl}_{0.1}$

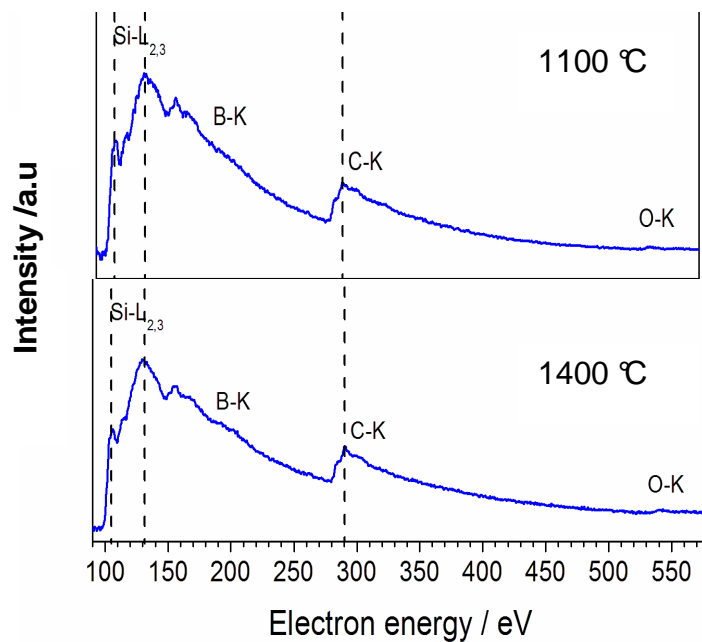


**Abb 3-24: HREM-Abbildung der Probe 4 nach der Wärmebehandlung bei 1400 °C**

Ein besonderes Merkmal dieser Mikrostruktur ist die ausgeprägte Kohlenstoffentmischung in Form von Graphenlamellen. Diese bilden nach der thermischen Behandlung bei 1400 °C mit dem auskristallisierten SiC eine Art SiC/C-Nanokomposite mit einigen Bereichen aus amorphen SiBCO in den Zwischenräumen. Außerdem scheint die Anwesenheit von Kohlenstoff das Wachstum von SiC-Kristallen zu unterdrücken, da die SiC-Bereiche bei Produkt 4 generell kleiner als die des Produkts 3 sind.

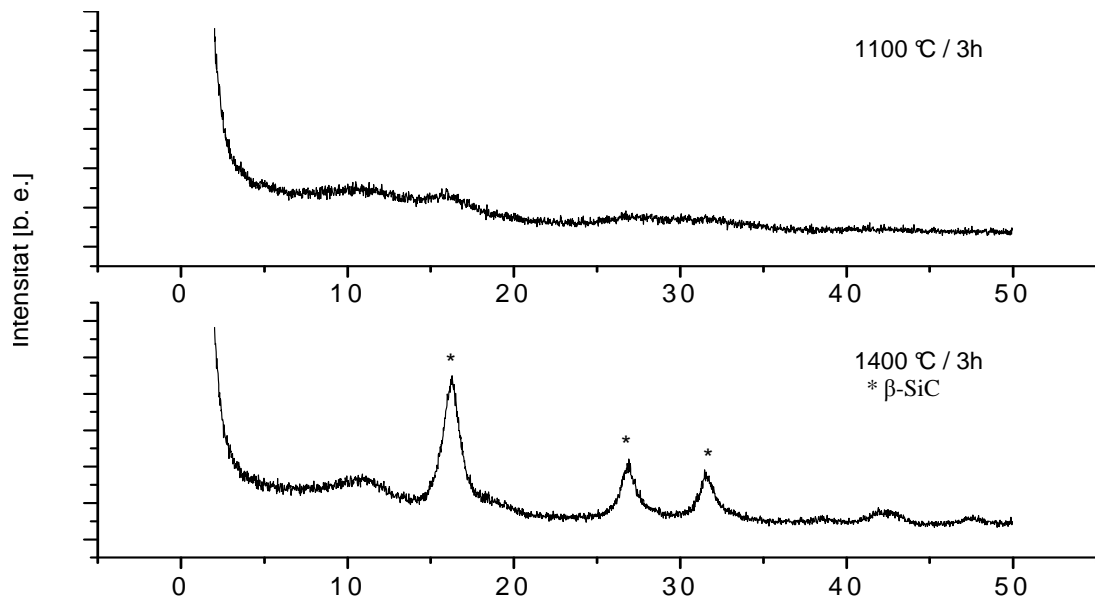
Nach der Pyrolyse bei 1400 °C ist der Sauerstoffgehalt niedrig, wie in Abb. 3.25 zu erkennen ist und durch die schwache O-K Peak-Intensität deutlich wird. Der überwiegend karbidische Bindungscharakter in der Koordinationssphäre von Silicium, wie in den ELNES-Eigenschaften der Si-L<sub>2,3</sub>-Kante gezeigt, ist in Übereinstimmung mit der HREM-Beobachtungen. In Abb. 3.25 erkennt man, dass die Mikrostruktur des Produkts 4 nach der Pyrolyse bei 1400 °C überwiegend aus SiC- und Kohlenstoffabscheidungen besteht. Die Bildung von SiC wurde von der Verringerung des Sauerstoffanteils durch die in Abschnitt 3.2.2. beschriebene carbothermische Reaktion begleitet.



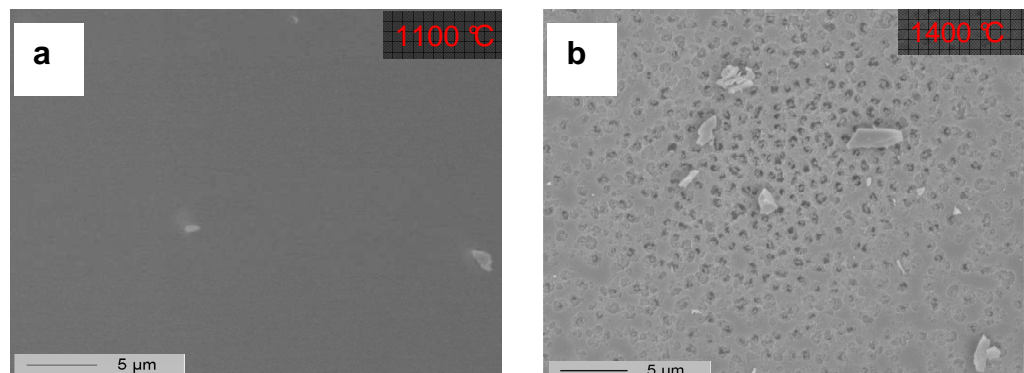


**Abb 3-25: EEL-Spektren der Probe 4 nach der Wärmebehandlung bei 1100 ° und 1400 °C**

XRD-Analysen zeigten, dass das Produkt 4 bei 1100 °C röntgenamorph ist und dass eine Kristallisation erst nach der Pyrolyse bei 1400 °C einsetzt (Abb. 3.26). Diese Beobachtung wird durch die REM-Untersuchungen untermauert. Man sieht in Abb. 3.28.a, dass die Oberfläche des Produkts 4 nach der thermischen Behandlung bei 1100 °C glatt und porenfrei ist, während sie nach der carbothermischen Reaktion (Abb. 3.27 b) rau ist und Poren enthält, die sich nach der oben beschriebenen Reaktion gebildet und die Kristallisation von SiC begleitet haben.



**Abb 3-26:** Röntgendiffraktogramm der Keramik 4 nach der Pyrolyse bei 1100° und 1400 °C

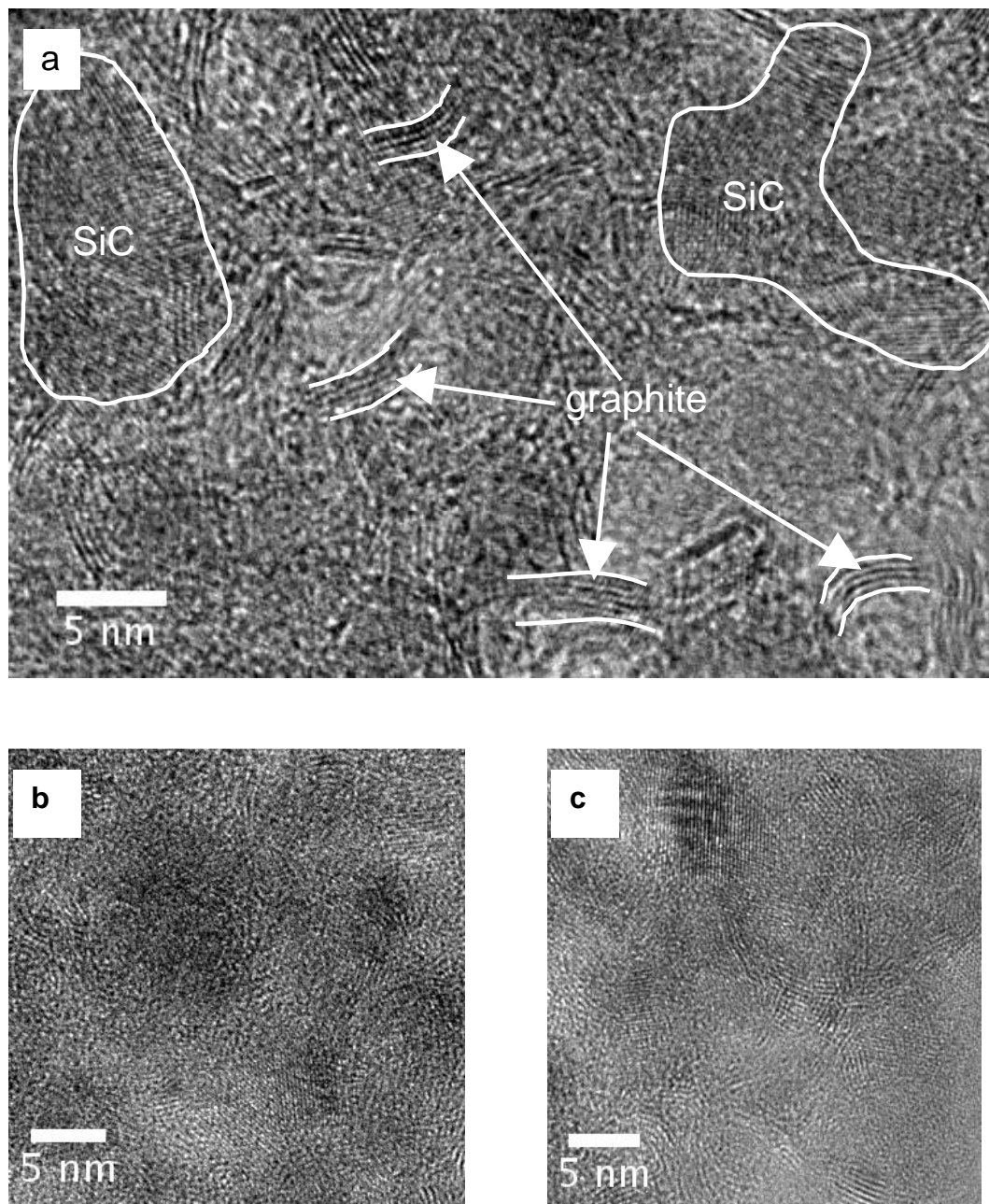


**Abb 3-27:** Keramik des Produkts 4 nach der Pyrolyse bei a) 1100 °C und b) 1400 °C

### **3.3.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Keramiken 5, 6 und 7**

In allen drei Proben 5, 6 und 7 wurden SiC-Nanokristalle und graphitische Regionen beobachtet, wie in Abb. 3.28 veranschaulicht. Einige dieser Regionen sind in Abb. 3.28.a als Hilfe markiert. Es sind keine eindeutigen Unterschiede in der Morphologie und Phasenverteilung zu sehen: alle drei Produkte 5, 6 und 7 bestehen aus einer amorphen SiBCO-Matrix mit zahlreichen Einlagerungen von nanokristallinem SiC und einigen Bereichen von turbostratischem Graphit

.

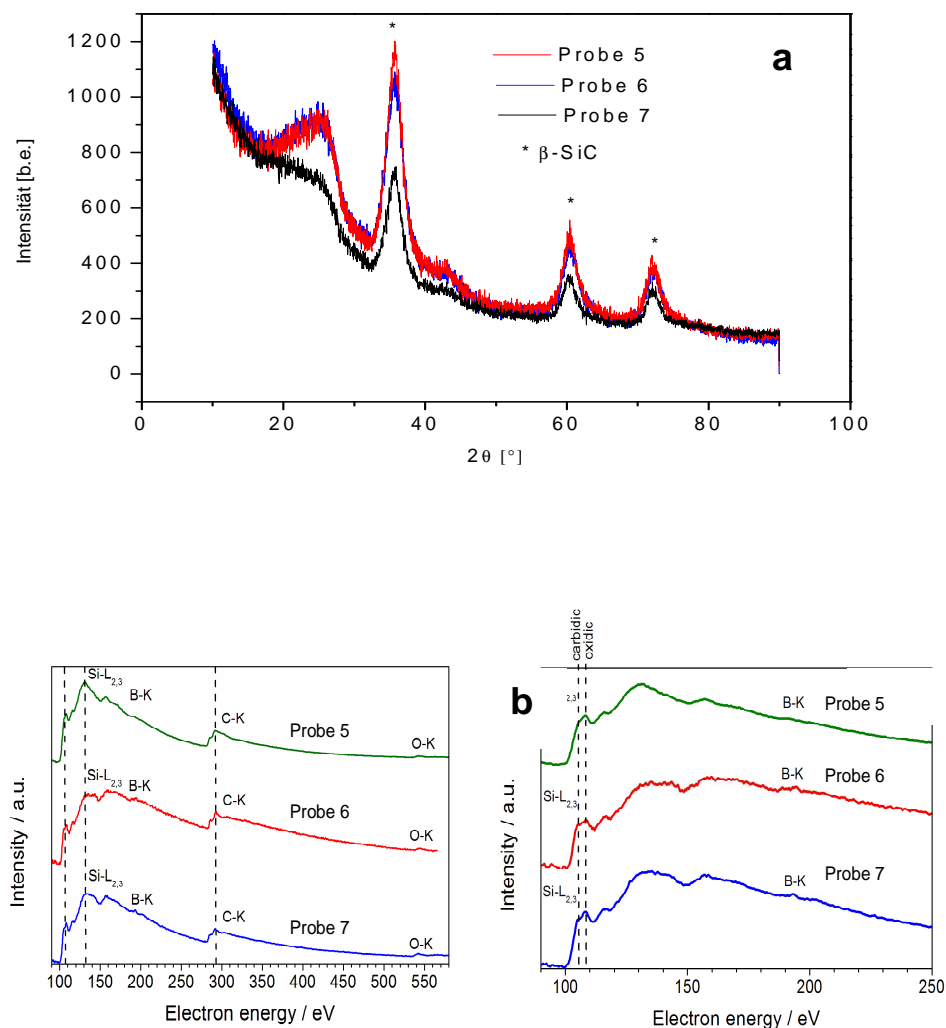


**Abb 3-28: HREM-Bilder mit nanokristallinem SiC und turbostratischem Graphit in den Keramiken: a) 5, b) 6 und c) 7 nach der Pyrolyse bei 1400 ° C. Einige SiC- und Graphen-Bereiche sind in a) markiert.**

Ähnlich wie bei Probe 4 konnte mittels Röntgenbeugung die Bildung von kristallinem  $\beta$ -SiC bei allen drei Proben 5, 6 und 7 nachgewiesen (Abb. 3.29a) und somit die Anwesenheit der in Abb. 3.29 beobachteten SiC-Bereiche bestätigt werden. Es ist wichtig zu erwähnen, dass dieses Diffraktogramm, anders als in Abb. 3.26, nicht mit Mo-K $\alpha$  sondern mit Cu- $\alpha$  Strahlung aufgenommen wurde, was die Verschiebung der  $2\theta$ -Werte erklärt. Nach der Wärmebehandlung bei 1400 °C unterscheiden sich die Diffraktogramme der drei Proben kaum. Wie die elektronenmikroskopischen Aufnahmen schon zeigten, sind die Mikrostrukturen der Proben sehr schwer zu unterscheiden und stimmen mit den Röntgenbeugungsaufnahmen überein.

Zur weiteren Charakterisierung der Mikrostruktur wurden EEL-Spektren der Proben aufgenommen.

Die Bindung in der Koordinationssphäre von Silicium in diesen Keramiken zeigt sowohl karbidischen als auch oxidischen Charakter. Die Feinstruktur der C-K-Kante weist auf die Anwesenheit von mittels HREM beobachtetem turbostratischem Graphit hin. EELS verdeutlicht in Abb. 3.29b die Ähnlichkeiten in der Mikrostruktur der untersuchten Keramiken. Der Grad der Komponentenabscheidung variiert leicht innerhalb einer Probe. Wie die EELS-Analysen gezeigt haben, überwiegen Sauerstoffatome in der Koordinationssphäre von Silicium in den amorphen Regionen, was auf einen wachsenden oxidischen Charakter schließen lässt. Dieser Unterschied ist aber nicht relevant und könnte in den unterschiedlichen Elementverteilungen seinen Ursprung haben. Die Anwesenheit von Bor in diesen Keramiken wurde durch die B-K-Kante in EEL-Spektren analysiert. Eine quantitative bzw. qualitative Analyse von ELNES-Merkmalen konnten aufgrund der auftretenden Überlappungen mit den ELNES-Eigenschaften der Si-L<sub>2,3</sub>-Kante nicht durchgeführt werden.



**Abb 3-29:** a) Röntgendiffraktogramme der Proben 5, 6 und 7. b) EEL-Spektren von SiBCO-Keramiken aus den Produkten 5, 6 und 7 nach der Pyrolyse bei 1400 °C. Rechts: erweiterte Region in der Nähe der Si-L<sub>2,3</sub>-Ionisationskante.

### 3.4 Rheologie

#### 3.4.1 Polymere Materialien für Anwendungen im Schmelzspinnverfahren

Das Spinnen von Polymerfasern war und ist bis heute eine Herausforderung, da die dafür zu erfüllenden Voraussetzungen noch nicht befriedigend aufgeklärt sind. Obwohl zahlreiche empirische Untersuchungen zur Verspinnbarkeit von Polymerschmelzen durchgeführt wurden, ist es dennoch nicht einfach, quantitative Aussagen zu geeigneten Schmelzspinnbedingungen zu treffen. Beyreuther und Vogel<sup>127</sup> stellten eine Korrelation zwischen den rheologischen Kenndaten und experimentellen Erfahrungen beim Faserspinnen fest. Daraus leiteten sie folgende Zusammenhänge zwischen dem Verlustfaktor  $\tan \delta$  und der Verspinnbarkeit her:

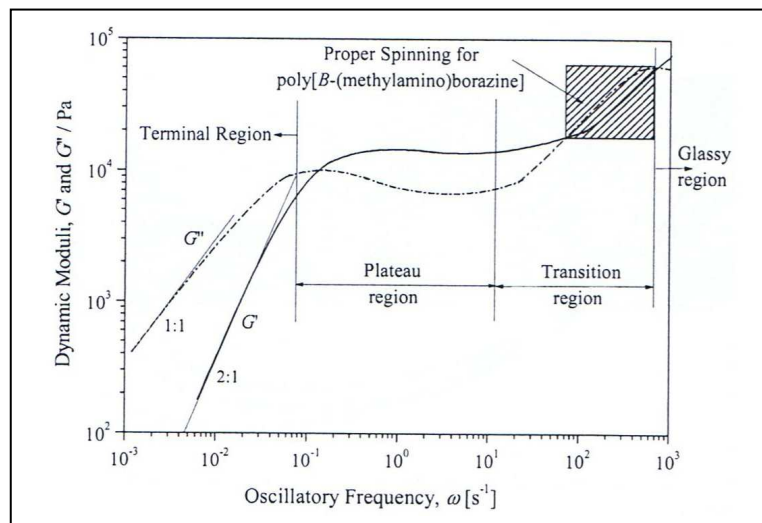
$\tan \delta \geq 10$	$G' = 100 \text{ Pa}$	$\rightarrow$	gut verspinnbar
$5 \leq \tan \delta \leq 10$	$G' = 100 \text{ Pa}$	$\rightarrow$	schlecht verspinnbar
$\tan \delta \leq 5$	$G' = 100 \text{ Pa}$	$\rightarrow$	nicht verspinnbar

Hoffman et al.<sup>128</sup> fanden heraus, dass ein Polymer  $\tan \delta$ -Werte über 10 und einen Speichermodul größer als  $10^2 \text{ Pa}$  aufweisen soll, um gut verspinnbar zu sein und untermauerten somit die Aussagen von Beyreuther und Vogel.

Diese Befunde stehen aber nicht im Einklang mit denen von Duperrier et al.<sup>129</sup> Sie führten rheologische Untersuchungen an verschiedenen Poly[B-(methylamino)borazinen] durch und fanden heraus, dass einige davon trotz  $\tan \delta$ -Werten kleiner als 2.3 und viel zu großer Speichermodule ( $10^4 \text{ Pa} < G' < 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) zum Faserspinnen geeignet waren. Dieser Widerspruch spiegelt den Unterschied in der molekularen Struktur der Polymere wider. Thermoplastische Polymere wie Polypropylen  $(-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3)_n-)$  bestehen aus linearen Kohlenwasserstoffketten, die miteinander nicht vernetzt sind. Der niedrige Vernetzungsgrad und die sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ketten ermöglichen eine hohe Schmelzbarkeit und folglich einen überwiegend viskosen Charakter. Auf der anderen Seite weisen Polymere wie Poly[B-(methylamino)borazine]  $-\text{N}(\text{CH}_3)-$  Brücken und  $\text{NB}_3$ -Einheiten auf, was

zu einem im Vergleich zu den linearen Polymeren niedrigen  $G''/G'$ -Verhältnis führt.

Abb. 3.30 zeigt den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Frequenz und den Moduln  $G'$  und  $G''$ .<sup>129</sup> In Bezug auf die Spinnbarkeit von Poly[B-(methylamino)borazinen] liegt sie im Übergangsbereich, wo  $G''$  größer als  $G'$  ist. Während im Plateaubereich der Einfluss der Polymerkettenlänge überwiegt, wird der Übergangsbereich durch den Effekt der Kettenverzweigung geprägt.



**Abb 3-30: Qualitative Darstellung von  $G'$  und  $G''$  für Polymerschmelzen<sup>126</sup>**

Im Allgemeinen wird vor einem Spinnprozess die Frequenz gegen die dynamischen Moduln aufgetragen.<sup>130</sup> Auf diese Art und Weise wird das Fließverhalten des Polymers in Abhängigkeit der Frequenz untersucht. Diese Messungen sind für das Spinnverfahren von enormer Wichtigkeit. Cox und Merz<sup>131</sup> stellten eine Beziehung zwischen dem Betrag der komplexen Viskosität  $\eta^*(\omega)$  und der stationären, dynamischen Viskosität  $\eta(\dot{\gamma})$  aus der stetigen Scherung her:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega) \quad (22)$$

Diese Gleichung besagt, dass der Betrag der komplexen Viskosität gleich der stationären Viskosität ist, wenn der Zahlenwert der Kreisfrequenz  $\omega$  gleich dem der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  ist. Unter Berücksichtigung der Cox-Merz-Regel



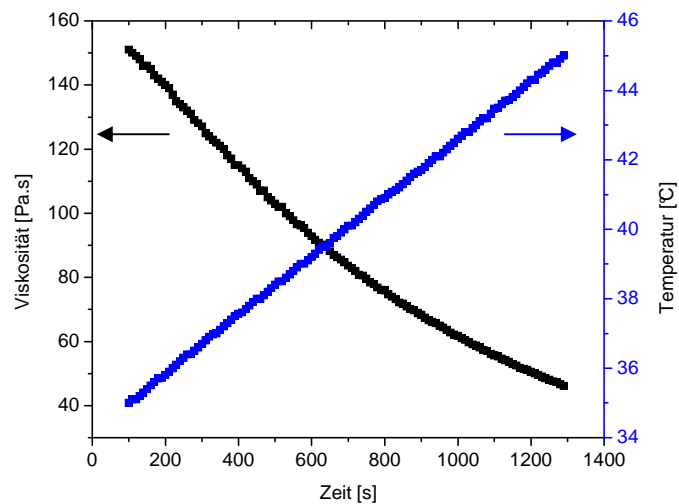
kann man annehmen, dass für die in dieser Arbeit durchgeführten rheologischen Untersuchungen die aufgetragene Schwingungsfrequenz ungefähr proportional zur Extrusionsgeschwindigkeit ist.

### **3.4.2 Rheologische Eigenschaften borhaltiger Polysiloxane**

Die in dieser Arbeit vorliegenden rheologischen Untersuchungen wurden nicht an allen in Abschnitt 3.1 synthetisierten Polymeren durchgeführt, da nur einige von ihnen schmelzbar waren. Für die Herstellung keramischer Fasern sind ausschließlich schmelzbare Polymere von Interesse, so dass feste Materialien für die rheologischen Untersuchungen nicht berücksichtigt wurden.

#### **3.4.2.1 Rheologische Untersuchungen des Polymers 4**

Im ersten Schritt bei rheologischen Untersuchungen an schmelzbaren Polymeren wird die Temperatur bestimmt, bei der das Polymer versponnen werden kann. Da die bei ISC (Fraunhofer Institut für Silikatforschung, Würzburg) aus Erfahrung festgelegte und geeignete Viskosität für einen Spinnprozess  $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  betragen soll, wird demgemäß eine temperaturabhängige Messung der Viskosität durchgeführt. Somit kann die Temperatur bestimmt werden, bei der die Viskosität des Polymers  $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  beträgt (Abb. 3.31).



**Abb 3-31: Änderung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur für Polymer 4**

Die Abbildung zeigt, dass die Temperatur, bei der eine Viskosität von 100 Pa•s erreicht wird, für Polymer 4 bei 38.5 °C liegt. Demnach ist das die Betriebstemperatur für die folgenden rheologischen Experimente, die mit Polymer 4 durchgeführt werden.

Abb. 3.32 zeigt die Fließkurve der Probe 4. Sie enthält Informationen über ihr Fließverhalten, wobei die Spannung und die Viskosität gegen die Scherrate aufgetragen sind.

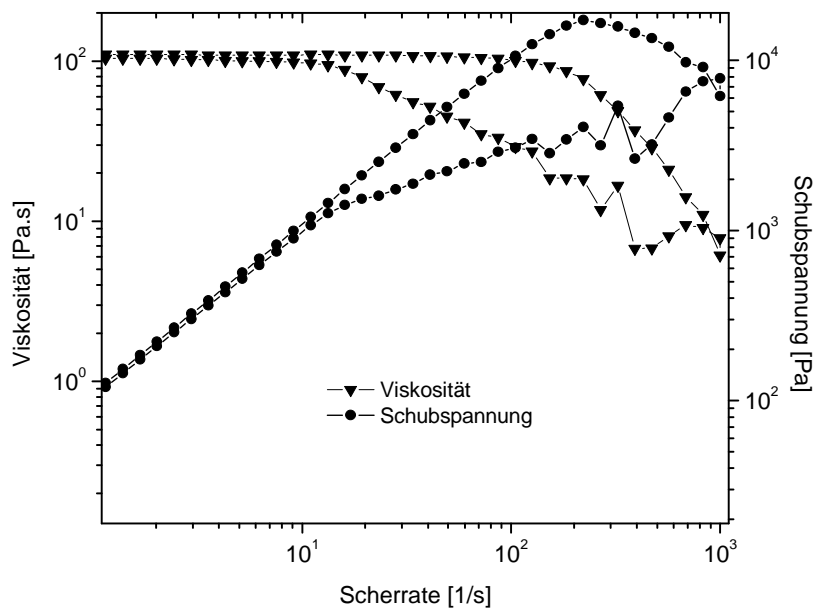


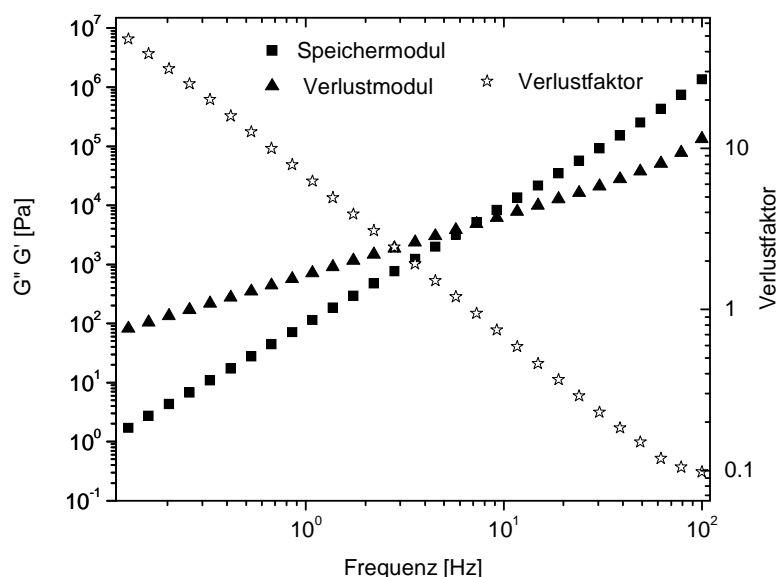
Abb 3-32: Fließkurve für die Probe 4.

Es sind Werte von 0 bis  $1000 s^{-1}$  und von  $1000 s^{-1}$  bis 0 aufgetragen, wobei die oberen Werte für jede Kurve aufwärts und die unteren abwärts aufgenommen wurden.

Die Viskosität bleibt konstant bis zu einer Scherrate von etwa  $100 s^{-1}$ . Von da an wird eine kontinuierliche Abnahme bis zu einer Scherrate von  $1000 s^{-1}$  beobachtet. Bei der Abnahme der Scherrate zeigt die Viskosität niedrigere Werte als bei zunehmender Schergeschwindigkeit. Die Zunahme der Scherspannung wird durch die steigende Scherrate hervorgerufen, erreicht bei ca.  $2 \times 10^4 Pa$  das Maximum und fällt bis zum Erreichen der maximalen Scherrate kontinuierlich ab.

Auffällig ist, dass sowohl die Scherspannung als auch die Viskosität beim Überschreiten einer bestimmten Scherrate gleichzeitig abnehmen. Das Polymer fängt an zu fließen, wobei die Viskosität zusammen mit der zum Scheren benötigten Spannung fällt. Die niedrigeren Werte auf der Abwärtskurve kommen dadurch zustande, dass das Material eine gewisse Relaxationszeit braucht, was für viskoelastische Materialien typisch ist.

Um die Verspinnbarkeit von 4 zu untersuchen, wurden die Abhängigkeit der Elastizität und Viskosität von der Schwingungsfrequenz aufgenommen (Abb. 3.33).

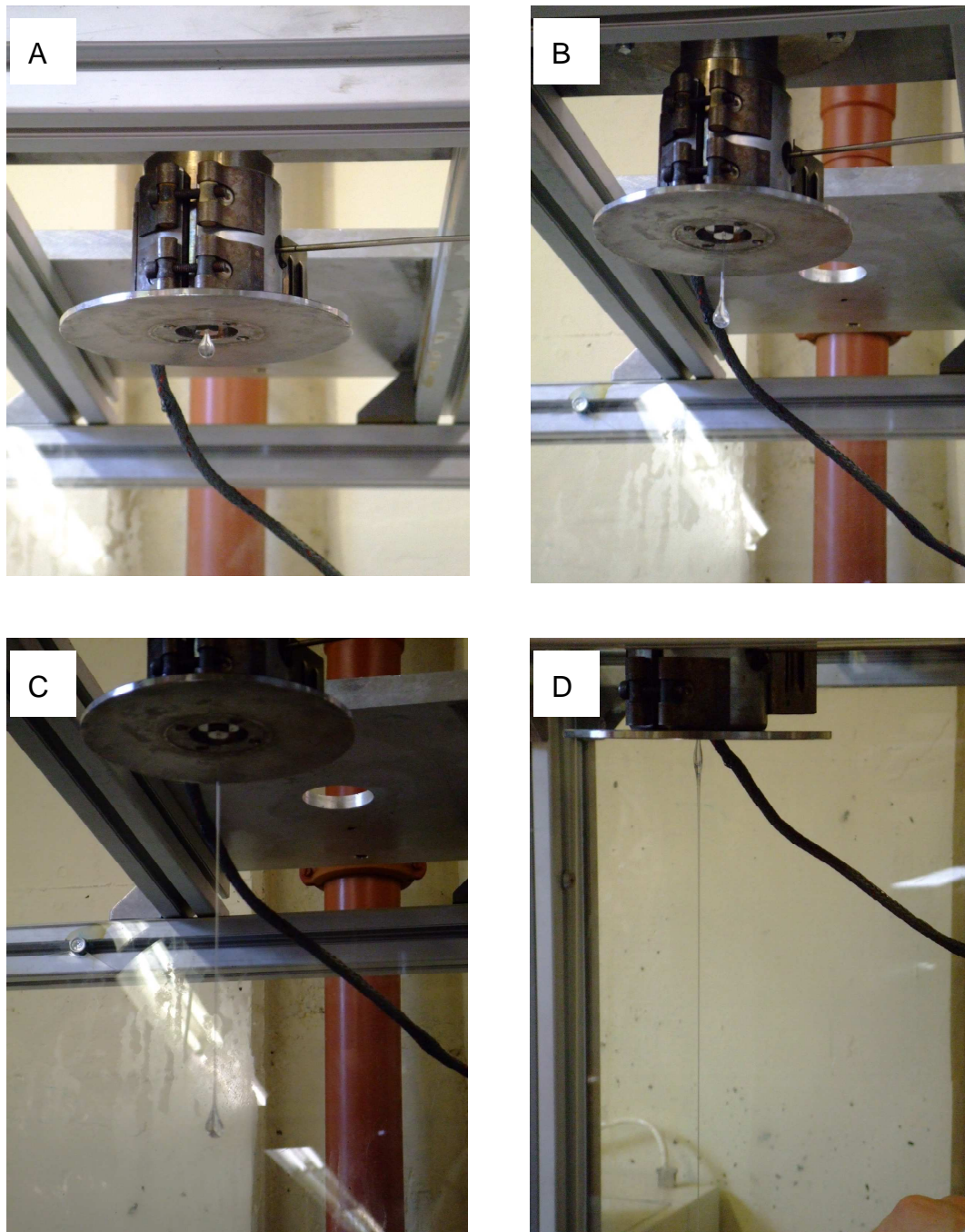


**Abb 3-33: Frequenzabhängigkeit von Verlustfaktor und –modul sowie vom Speichermodul von Produkt 4 bei 38.5 °C.**

Wie in Abb. 3.33 dargestellt, stellt man eine Zunahme der beiden Moduln mit steigender Frequenz fest, wobei der Schnittpunkt beider Kurven bei 9 Hz liegt. Dieser Punkt wird als der Gelpunkt bezeichnet.<sup>132</sup> Es gilt  $G' = G''$ . Gleichzeitig nimmt der Verlustfaktor kontinuierlich ab, da der Speichermodul mit doppelter Steigung als der Verlustmodul zunimmt. Vor dem Gelpunkt ist der Verlustmodul größer als der Speichermodul, was durch den überwiegend viskosen Charakter des Polymers hervorgerufen wird. Die in der Polymerstruktur auftretenden Wechselwirkungen führen zu einer starken Zunahme des elastischen Charakters bis über den Gelpunkt hinaus. Gemäß Abb.3.40 entspricht das dem Übergang zwischen dem Terminal- und dem Plateaubereich.

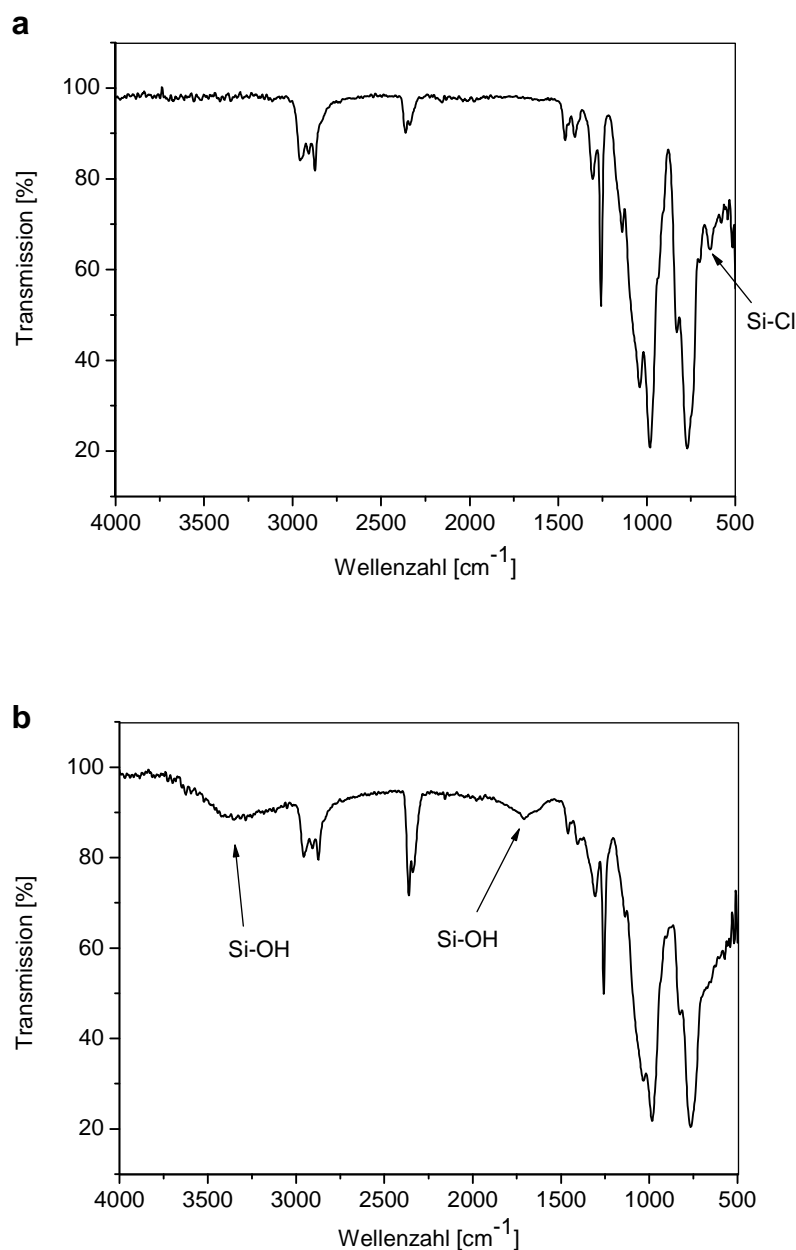
In Abb.3.34 sind die verschiedenen Schritte des Spinnverfahrens von Produkt 4 dargestellt. Durch den herrschenden Druck wird die Polymerschmelze durch die Düse befördert. Der dabei entstehende Tropfen fällt durch die Schwerkraft und zieht einen Faden. Nachdem der Faden eine bestimmte Länge erreicht hat,

reißt er und fällt auf die Spule. Dieser Faden ist sehr klebrig, sodass keine einzelnen Fasern ausbilden können. Außerdem nimmt der elastische Modul des Materials an der Luft so stark zu, dass es unter Zugbelastung einfach bricht, ohne sich zu verformen.



**Abb 3-34: Spinnversuch für die Probe 4. A) Bildung des Tropfens, B) Der Tropfen fällt unter der Schwerkraft, C) Der Faden wird hinter dem Tropfen gezogen, D) Ein neuer Tropfen bildet sich, nachdem der Faden gerissen ist.**

Die Fließeigenschaft des Polymers hat sich beim Kontakt mit der Luft verändert und ist auf eine strukturelle Änderung zurückzuführen. FT-IR-Spektren wurden vor und nach dem Spinnprozess aufgenommen und deuten auf eine Hydrolysereaktion hin (Abb. 3.35).



**Abb 3-35: FT-IR-Spektren von Polymer 4 vor (A) und nach (B) der Hydrolyse bzw. dem Spinnprozess.**

Die FT-IR-Spektren zeigen, dass der Faden einer Hydrolysereaktion unterworfen wurde, nachdem er die Düse verlassen hat. Die Hydrolyse lässt sich durch die Abspaltung von Cl-Atomen und Anwesenheit von Absorptionsbanden bei 3500 und 1600  $\text{cm}^{-1}$ , die auf die Bildung von Si-OH-Gruppen zurückzuführen sind, erklären. Die anschließende Polykondensation führt dann zur Gelierung und zur drastischen Abnahme des viskosen Verhaltens. Der Faden bricht unter weiterer Belastung, was das Spinnen langer Fasern unter diesen Bedingungen unmöglich macht.

Um die Empfindlichkeit des Polymers gegenüber der Hydrolyse zu senken und die Verspinnbarkeit zu verbessern, bot es sich an, die an Si-Siliciumgebundenen Cl-Atome gegen  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen zu ersetzen.

#### 3.4.2.2 Rheologische Untersuchungen der Polymere 5 und 7

Die rheologischen Eigenschaften von polymeren Precursoren hängen stark von dem Vernetzungsgrad der monomeren Einheiten ab. Das in dieser Arbeit benutzte Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran (**B**) hat sechs Chloratome pro Moleküleinheit, die sich alle an einer Vernetzungsreaktion beteiligen können. Das bedeutet, dass man den maximalen Vernetzungsgrad beim stöchiometrischen oder überschüssigen Umsetzen von **B** mit einem Vernetzungsmittel (z.B. Alkohol oder Wasser) unter Abspaltung von HCl erreichen kann. Wenn die entstandenen Endgruppen bei niedrigen Temperaturen polykondensieren können (OH-Gruppen an Si), so kann man ein Polymer mit maximalem Vernetzungsgrad, Si-O-Si-Brücken und hoher Viskosität erhalten. Folglich wird der Härtingsprozess eines solchen Polymers ohne Schmelzen schwierig, da für eine weitere Vernetzung keine funktionellen Gruppen mehr vorhanden sind. Wenn aber die funktionellen Gruppen bei niedrigen Temperaturen nicht leicht kondensieren können (beispielsweise Alkoxy-Gruppen an Silicium), wird die Viskosität für eine weitere Härtung (z.B. durch Wasserdampf) bei höherer Temperatur niedrig genug bleiben um versponnen werden zu können.

So werden Cl-Substituenten an Si mittels Methanolyse durch  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen ersetzt, die eine niedrigere Hydrolyseempfindlichkeit des Polymers

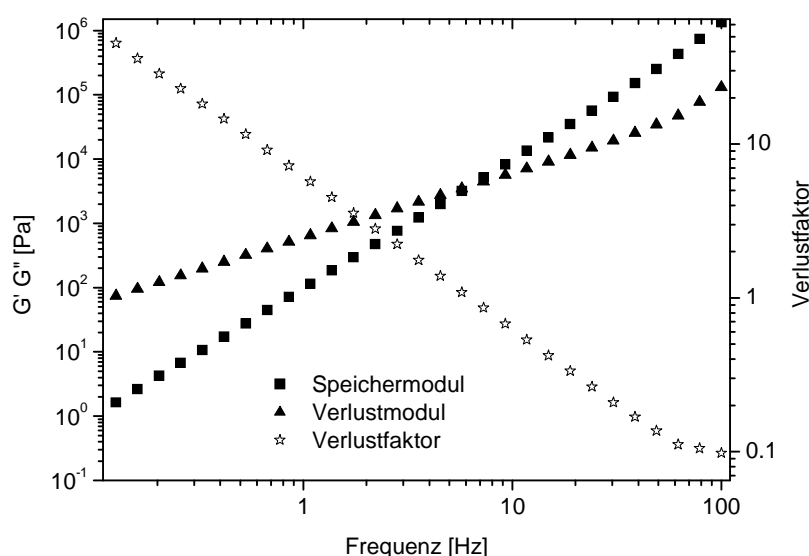


gewährleisten. Eine Polymerisation wird durch kontrollierte Hydrolyse und anschließende Polykondensation erreicht. Folgende Bedingungen sollten beachtet werden:

- Vermeidung eines zu hohen Vernetzungsgrades des Polymers bei gleichzeitiger Beibehaltung einer für das Faserspinnen geeigneten Viskosität.
- Synthese eines bei Raumtemperatur festen Polymers, sodass die extrudierten Fasern beim Abkühlen sich festigen und nicht aneinander kleben.
- Härtung des Polymers durch weitere Vernetzung bei hoher Temperatur gewährleisten

Nach diesen Überlegungen wurde die Syntheseroute für die Polymere 5, 6 und 7 ausgewählt.

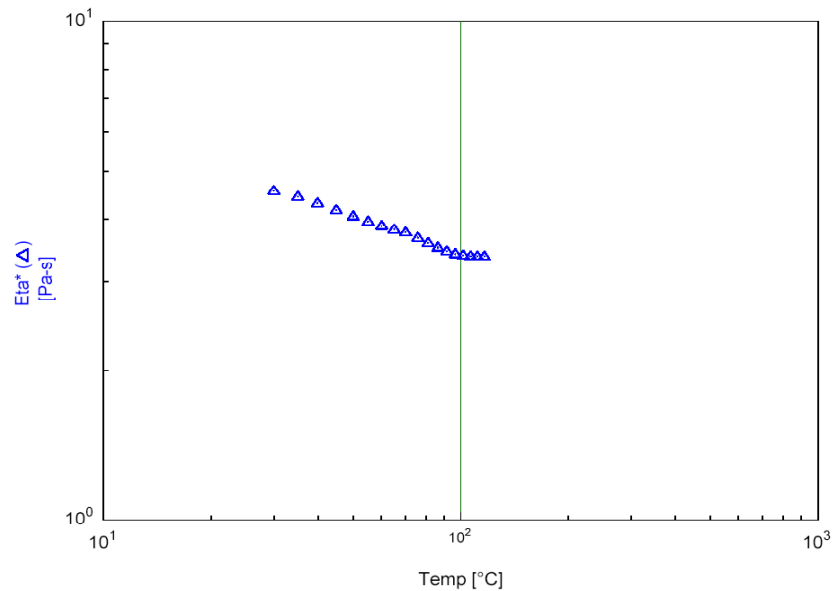
Durch Umsetzung von B mit Methanol und anschließende partielle Hydrolyse wurde Polymer 5 synthetisiert. In Abb. 3.36 ist die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Moduli für das Polyborosiloxan 5 dargestellt.



**Abb 3-36: Frequenzabhängigkeit von Verlust und Speichermodul des Produktes 5 bei 32.5 °C**

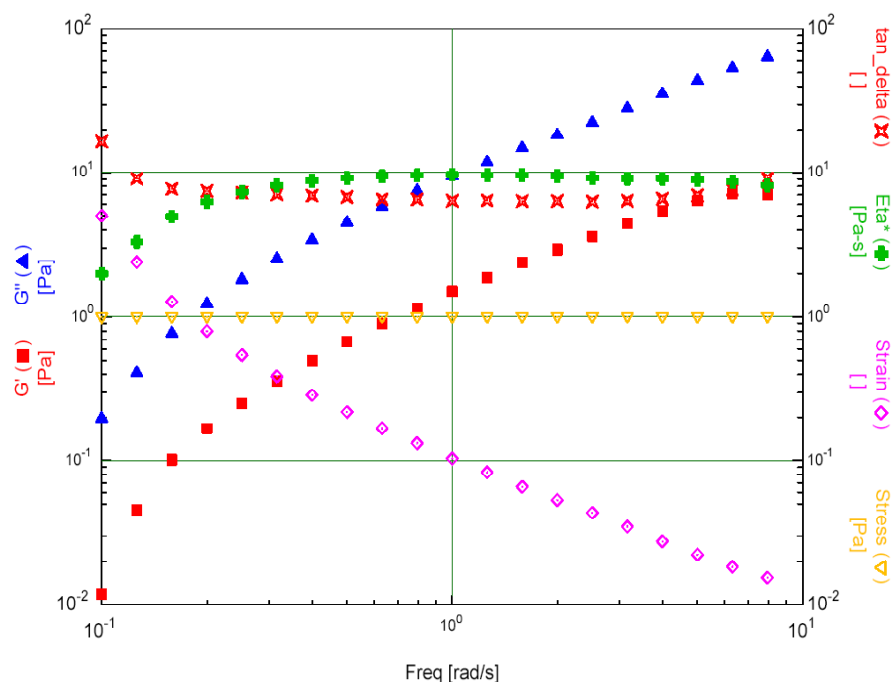
Der Verlauf der dynamischen Moduln mit steigender Frequenz ähnelt dem von Produkt 4 und weist somit auf eine gute Spinnbarkeit hin. Trotz geeigneter Fließeigenschaften konnten vom Produkt 5 keine Fasern gezogen werden. Nach dem Überschreiten des Gelpunktes kommt man in einen Bereich, in dem

$G' > G''$ . Dies tritt bei Frequenzen über 7 Hz ein und führt zum Abreißen des Fadens. Abb. 3.37 zeigt die Änderung der Viskosität mit zunehmender Temperatur für Polydimethylsiloxan (PDMS).



**Abb 3-37: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von PDMS.**

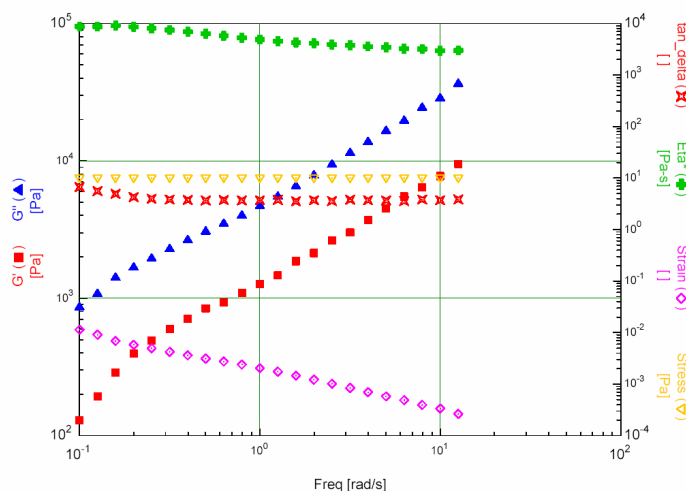
Durch Zusatz von PDMS zu Polymer 5 wird das viskose Verhalten über einen breiten Frequenzbereich beibehalten. Verlust- und Speichermodul liegen bei 90  $^\circ\text{C}$  etwa parallel zueinander, wobei der Verlustmodul größer ist (Abb. 3.38). Demnach wäre dieses Gemisch zum Faserspinnen geeignet.



**Abb 3-38: Frequenzabhängigkeit bei 90 °C der dynamischen Module für das Polymergemisch 5-PDMS im Volumenverhältnis 4:1**

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bleibt das Gemisch Polymer 5-PDMS dickflüssig und klebrig, was es für das Isolieren einzelner Fasern ungeeignet macht. Eine Verbesserung des Materials in Hinsicht auf die Festigkeit und folglich auf die Handhabung der einzelnen Fasern wäre in diesem System erwünscht. Aus diesem Grunde wurde Polyethylen in diesem Zusammenhang in Betracht gezogen.

Polyethylen (PE) ist ein spinnbares Polymer und fest bei Raumtemperatur (Abb. 3.39). Die Idee, ein Polymergemisch aus Produkt 5 und PE herzustellen, um ein spinnfähiges Material zu bekommen, bietet sich an, da das PE nach Abkühlung die Verfestigung der Fasern fördern würde. Rheologische Untersuchungen von einigen hergestellten 5-PE-Gemischen waren dennoch nicht durchführbar, weil das PE erst oberhalb 180 °C schmilzt und das Produkt 5 sich in diesem Temperaturbereich anfängt zu zersetzen. Dies wurde dadurch sichtbar, dass eine hergestellte 5-PE-Mischung im Volumenverhältnis 8:1 beim Erreichen der Schmelztemperatur von PET fester wurde, was zum Aneinanderkleben der Rheometerplatten zu führen drohte.



**Abb 3-39: Frequenzabhängigkeit der dynamischen Module für das PET bei 180 °C**

Um auf die Anwendung eines Gemisches verzichten zu können, müsste die Festigkeit des synthetisierten Polymers erhöht werden. Somit, wurde nach der Methanolyse von **B** die Menge an Wasser erhöht, um einen höheren Vernetzungsgrad zu erzielen und folglich ein festeres Polymer (**Z**) zu bekommen. Letzteres ließ sich rheologisch nicht untersuchen, da es in fester Form vorlag und nicht schmelzbar war.

### 3.4.2.3 Rheologische Untersuchungen von **6**

Durch Umsetzung von einem Mol methanolisiertem **B** mit drei Mol Wasser konnte ein festes, schmelzbares Polymer (**6**) erhalten werden. Die Viskosität zeigte ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Temperatur. So betrug sie 190 Pa•s bei 75 °C und nahm exponentiell ab auf 60.5 Pa•s bei 85 °C (Abb. 3.40). Die nachfolgenden rheologischen Untersuchungen wurden bei 79 °C und einer Viskosität von 100 Pa•s durchgeführt. Die Polymerschmelze zeigte ein nahezu Newton'sches Verhalten bei Scherraten unter 1 s<sup>-1</sup> und Scherverdünnung bei höheren Scherraten (Abb. 3.41). Frequenzabhängige Aufnahmen bei einer Deformationsamplitude von 0.1 zeigten einen fast linearen Anstieg von G' und G'', wobei die Steigung von G' etwa 1.9-mal höher als die von G'' (Abb. 3.42) ausfiel. Dementsprechend nahm der Verlustfaktor mit zunehmender Frequenz

ab und der Gelpunkt befand sich bei einer Frequenz von 4 Hz. Sowohl der niedrige Verlustfaktor als auch seine leichte Abweichung vom linearen Verhalten (bei doppellogarithmischer Auftragung) bei niedrigen Frequenzen weisen auf einen fortgeschrittenen Vernetzungsgrad hin, der mit einem signifikanten elastischen Anteil im Fließverhalten der Polymerschmelze verknüpft ist.

Der steilere Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Frequenz zeigt, dass der elastische Anteil in der Polymerstruktur bei höheren Frequenzen überwiegt. Der Gelpunkt liegt somit bei  $6 \text{ s}^{-1}$  und der Verlustfaktor erwartungsgemäß bei 1. Da für ein erfolgreiches Faserspinnen die Bedingung  $G'' < G'$  nicht erwünscht ist<sup>126</sup>, kann man aus der Abb. 3.49 erkennen, dass das Polymer 6 nur bei niedriger Frequenz ( $< 6 \text{ Hz}$ ) spinnbar ist. Das bedeutet, dass es nur sehr langsam gesponnen werden kann, was nach der Cox-Merz-Beziehung dem Bereich niedrigerer Frequenzen entsprechen würde. In diesem Bereich überwiegt der viskose Charakter und sorgt für ein kontinuierliches Fließen des Polymers während des Spinnprozesses. Wird das Polymer mit hoher Geschwindigkeit extrudiert, gelangt man in den Bereich hoher Frequenzen und die Elastizität nimmt überhand. Das Verhältnis  $G'/G''$  nimmt immer mehr unter weiterer Zugbelastung zu, bis die Faser nach Überschreitung des E-Moduls reißt.

Dieser Befund deutet darauf hin, dass das Polymer 6 für das Faserspinnen geeignet ist, wobei jedoch ein etwas niedrigerer Vernetzungsgrad günstiger wäre.

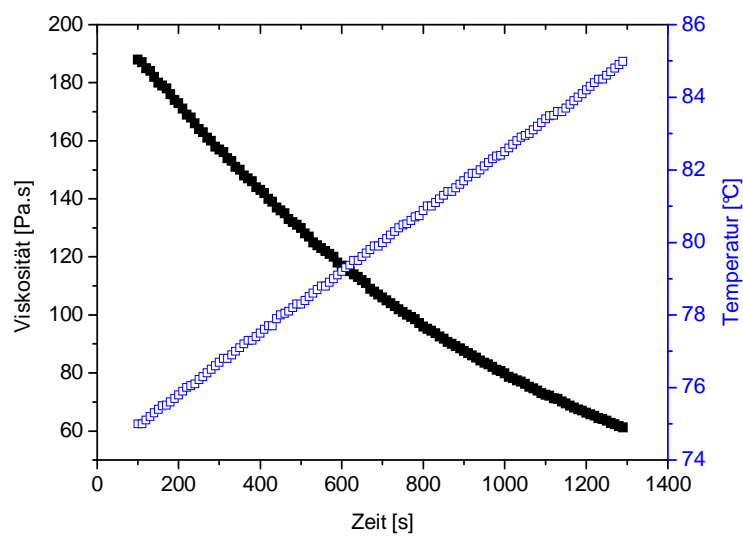


Abb 3-40: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Probe 6.

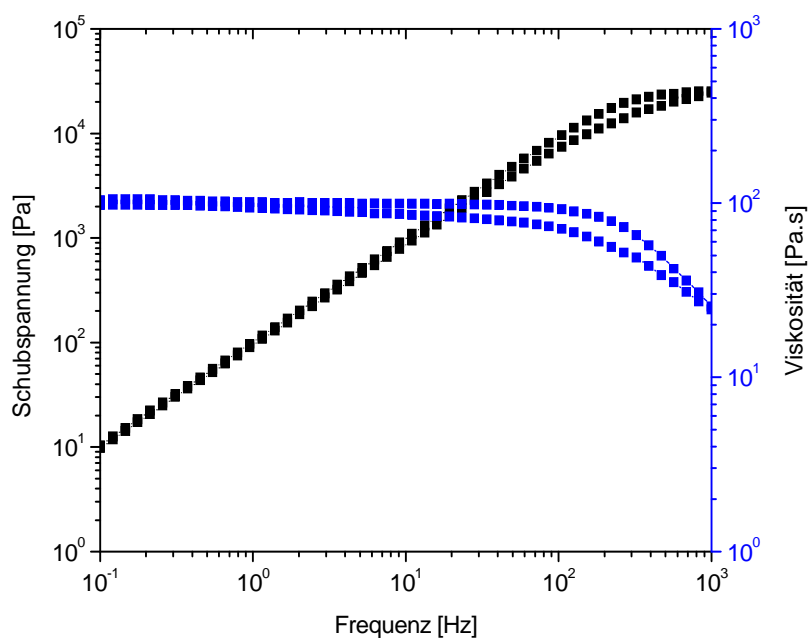


Abb 3-41: Fließkurve für Probe 6 bei 79 °C

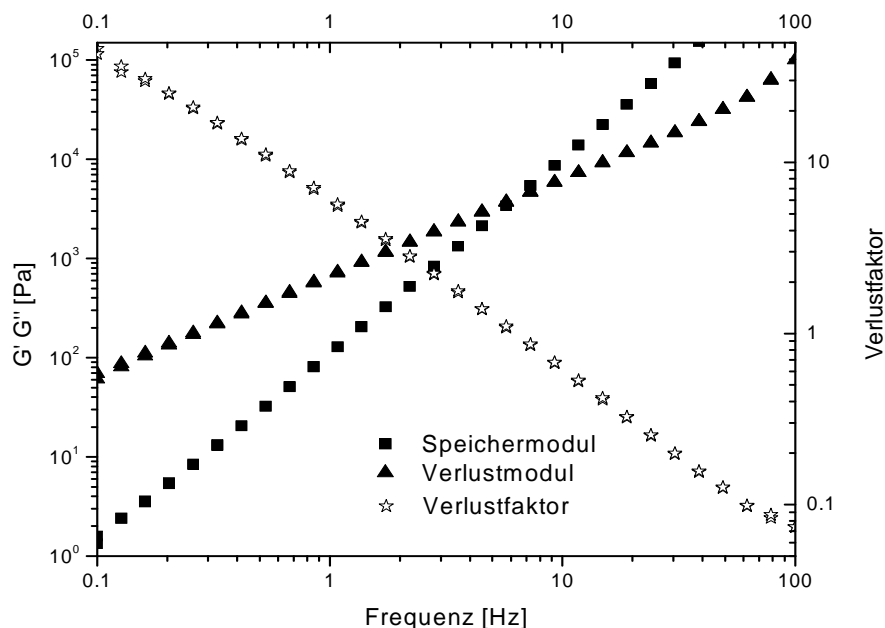


Abb 3-42: Abhängigkeit der dynamischen Moduln (elastischer Modul  $G'$  und viskoser Modul  $G''$ ) und des Verlustfaktors von der Schwingungsfrequenz bei 79 °C und einer Deformation von 0.1 für das Produkt 6.

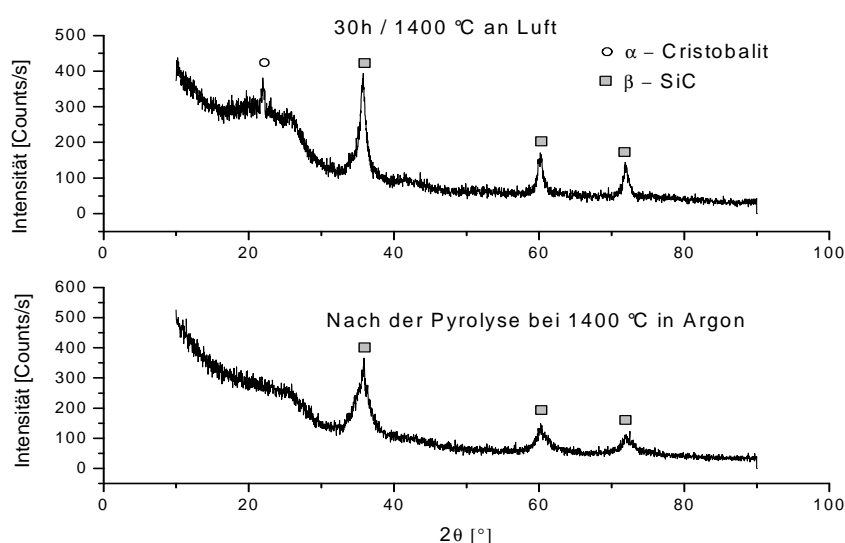
### 3.5 Oxidationsverhalten von SiBCO-Keramiken

Die rheologischen Ergebnisse zeigten, dass die Probe 6 als Precursor für die Herstellung SiBCO-basierter Fasern durch Schmelzspinnen geeignet ist. Aus diesem Grunde wurde das Oxidationsverhalten von Bulkproben der Keramik K6 untersucht. Dafür wurden sie für 30 h jeweils in Luft und in Argon ausgelagert.

#### 3.5.1 Röntgenbeugung und REM-Aufnahmen

Um das Kristallisationsverhalten der ausgelagerten Probe zu analysieren wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt. Nach der Pyrolyse bei 1400 °C besteht die kristalline Phase, wie im Abschnitt 2.3.4. beschrieben,

ausschließlich aus  $\beta$ -SiC. Nach Auslagerung bei 1400 °C an Luft für 30 h haben die SiC-Reflexe etwa die gleiche Halbwertsbreite wie zuvor, was ein Kornwachstum in diesem Fall ausschließen würde (Abb. 3.43). Ein weiterer Reflex ist bei der ausgelagerten Probe bei einem Beugungswinkel von etwa 20° zu erkennen und taucht in dem für  $\text{SiO}_2$ -typischen Bereich auf. Die Auswertung dieses Reflexes zeigt, dass es sich um  $\alpha$ -Cristobalit handelt.



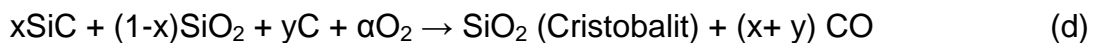
**Abb 3-43: XRD-Diffraktogramme der Keramik K6 vor und nach Auslagerung für 30 h an Luft bzw. nach der Pyrolyse bei einer Temperatur von 1400 °C**

Nach der Auslagerung an Luft konnte eine helle Verfärbung der Probenoberfläche gesehen werden, was auf die Bildung von  $\alpha$ -Cristobalit zurückzuführen ist.

Anhand dieser Beobachtung kann festgestellt werden, dass die Anwesenheit von Bor die Kristallisation von Cristobalit nicht verhindert. Die Bildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der Probenoberfläche (Abb. 3.44) kann dadurch erklärt werden, dass durch den hohen Dampfdruck von  $\text{B}_2\text{O}_3$  das Bor aus der Probe ausdampft.<sup>133</sup> Infolge dessen führt die lokale Abreicherung an Bor zur Bildung eines Si-C-O-Netzwerks und somit zur Kristallisation von Cristobalit, da die



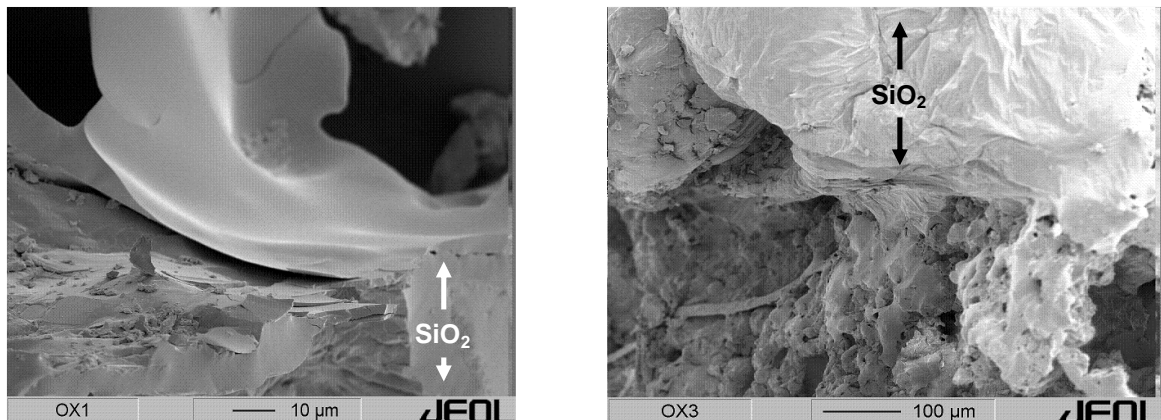
Bildung eines Borosilicatglases lokal nicht möglich ist. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Bildung von Cristobalit auf die Oxidation von SiC zurückzuführen ist. Vomiero et al.<sup>134</sup> untersuchten das Oxidationsverhalten verschiedener SiCO-Keramiken und erklärten es mit der von ihnen etablierten Gleichung:



wobei  $\alpha = (3x/2) + y/2$

Man erkennt, dass die Oxidation eines SiC- und SiO<sub>2</sub>-reichen Materials die Cristobalit-Bildung und das Ausgasen von CO bewirkt.

Die Cristobalit-Schicht wirkt jedoch auch als Oxidationsbarriere und verhindert folglich den Sauerstofffluss in den Probenkörper einerseits und den Austritt der Oxidationsprodukte wie CO aus der Probe andererseits.<sup>135</sup>

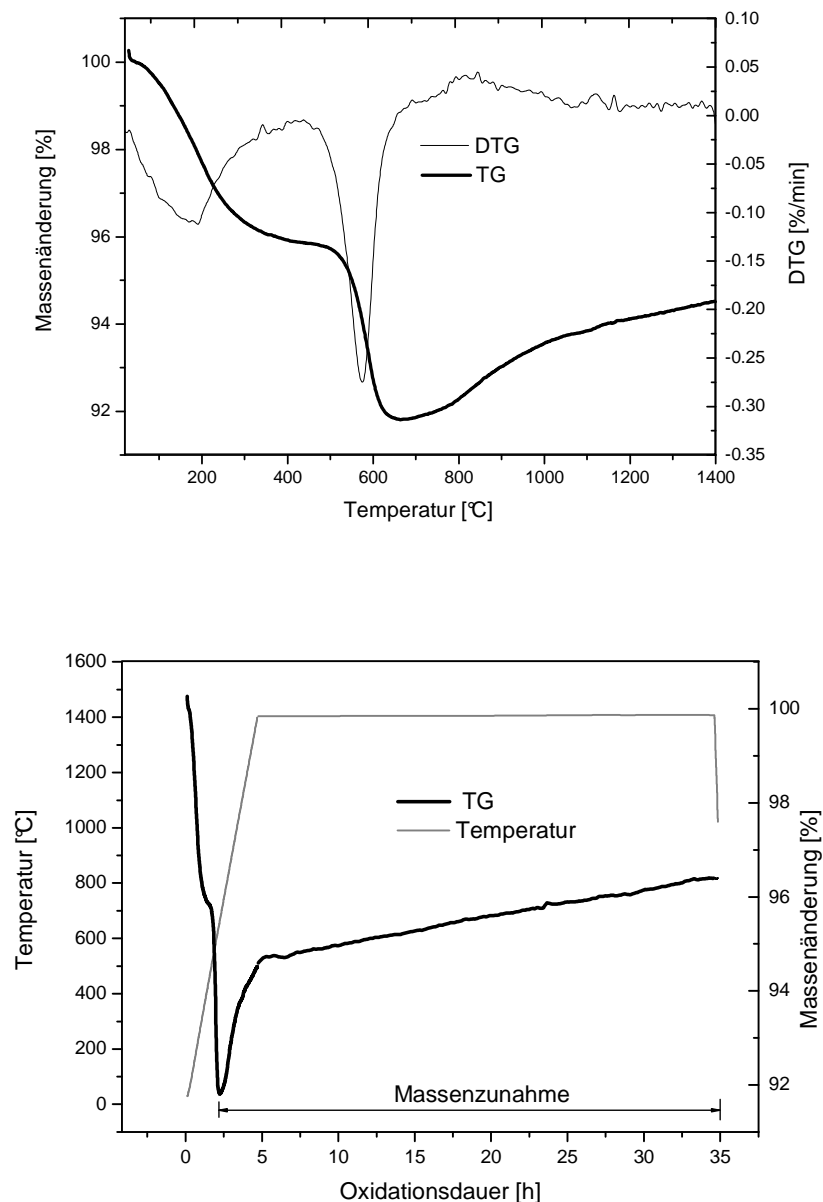


**Abb 3-44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Keramik K6 nach einer Auslagerung bei 1400 °C für 30 h in Luft. Die SiO<sub>2</sub> Cristobalit-Schicht ist jeweils markiert.**

### 3.5.2 TG-Untersuchungen unter oxidativer Atmosphäre

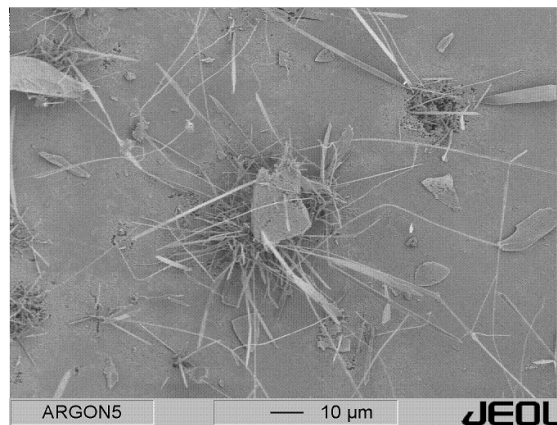
Um das Oxidationsverhalten der keramischen Probe K6 zu verfolgen und die Massenänderung des Materials in situ zu beobachten, wurden TG-Untersuchungen für 30 h bei 1400 °C an Luft durchgeführt.

Die thermogravimetrische Kurve gekoppelt mit ihrer Ableitung (Abb. 3.45) zeigt die Massenänderung der Keramik K6 zwischen Raumtemperatur und 1400 °C, die in drei wesentliche Bereiche unterteilt werden kann. Die erste Massenabnahme findet zwischen 100 und 300 °C statt, wie die DTG-Kurve zeigt, mit einem Massenverlust von etwa 4 %. Zwischen 500 und 600 °C tritt ein zweiter Massenverlust (4 %) auf. Ab 700 °C sieht man jedoch, dass das Material an Masse zunimmt. Diese Massenzunahme bleibt bis zum Erreichen von 1400 °C erhalten. Der erste Massenverlust ist vermutlich durch das Ausgasen von adsorbiertem Wasser und Staub- und Feinpartikeln zu erklären, da die Probe vor dem Oxidationsexperiment einige Tage an Luft bei Raumtemperatur gelagert wurde. Die zweite Massenabnahme bei 500 °C kam dadurch zustande, dass der an der Probenoberfläche vorhandene „freie“ Kohlenstoff mit dem Luftsauerstoff reagierte und als Kohlendioxid aus der Probe ausgetreten ist. Dieser Oxidationsreaktion folgt aber unmittelbar die in Gleichung (e) (Abschnitt 2.6.1) beschriebene Reaktion. Sie führt zur kontinuierlichen Massenzunahme bis 1400 °C. Die Massenzunahme bleibt während der Auslagerung an Luft erhalten und beträgt insgesamt 4.5 % zwischen 700 ° und 1400 °C.



**Abb 3-45: Massenänderung von K6 zwischen Raumtemperatur und 1400 °C an Luft: a) Aufheizen, b) Auslagerung**

Um den Einfluss der Cristoballit-Schicht auf die Hochtemperaturstabilität der untersuchten Keramik festzustellen, wurde eine identische Probe ebenfalls für 30 h in Argon bei 1400 °C ausgelagert. Die Massena bnahme betrug 50 % nach der Wärmebehandlung. REM-Aufnahmen zeigten, dass die Probe ausschließlich aus Whiskers bestand, die sich mit Hilfe von Röntgenbeugungsanalysen als SiC-Kristallite nachweisen ließen (Abb. 3.46).



**Abb 3-46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der keramischen Probe K6 nach der Auslagerung in Argon.**

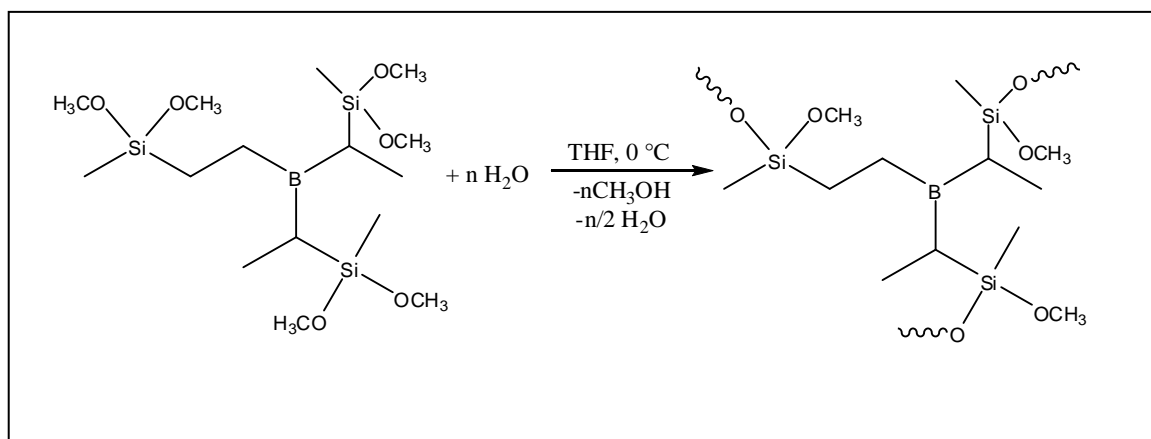
Betrachtet man die durch die Rheologie, Pyrolyse und Oxidationsexperimente erhaltenen Ergebnisse, kann man zu der Feststellung kommen, dass das Produkt 6 für die Herstellung keramischer Fasern geeignet ist. Die Kohlenstoff-/Sauerstoffanalyse der Keramiken nach der Auslagerung jeweils in Luft und Argon konnten diese Beobachtungen untermauern (Tab. 3.6). Der niedrige Sauerstoffanteil in der in Argon ausgelagerten Probe ist mit der beschriebenen carbothermischen Reaktion und Zersetzung des Materials zu erklären. In der in Luft ausgelagerten Keramik ist der Sauerstoffgehalt aufgrund der gebildeten Cristobalit-Schicht angestiegen.

Tab. 3.6: Kohlenstoff-/Sauerstoffanalyse der keramischen Probe K 6 nach der Auslagerung in Argon und in Luft bei 1400 °C.

Kohlenstoffgehalt (Gew.-%)		Sauerstoffgehalt (Gew.-%)	
Luft	Argon	Luft	Argon
21.32	27.82	33.58	3.75

## 4 Schlussfolgerung und Ausblick

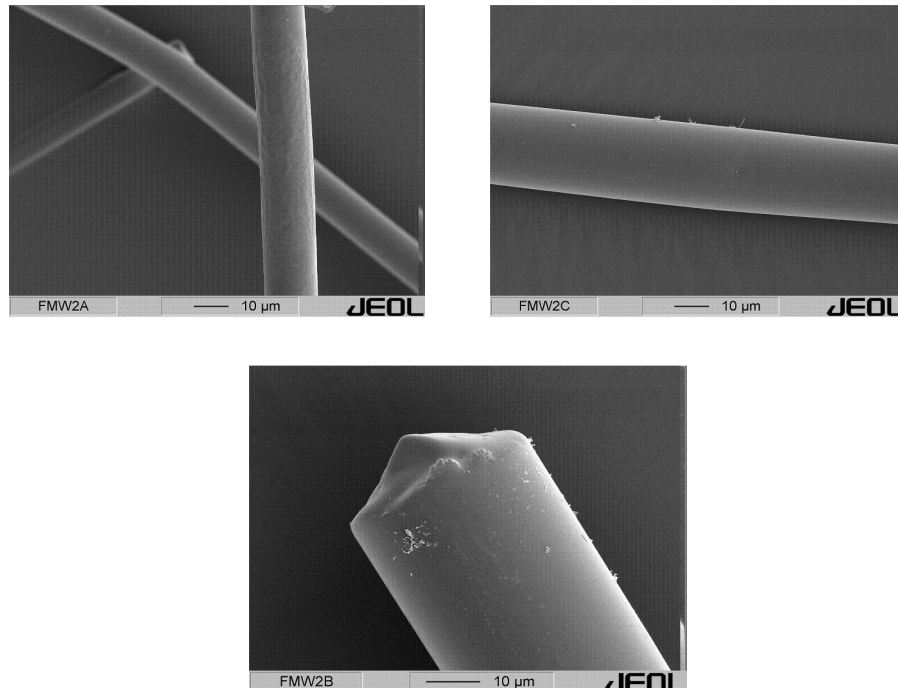
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen Syntheseprozess zur Herstellung günstiger, neuartiger keramischer SiBCO-basierter Fasern zu entwickeln. Zu diesem Zweck wurden 7 verschiedene schmelzbare Polyborosiloxane synthetisiert und charakterisiert. Dabei hat sich das Polymer 6 für das Faserspinnen als am besten geeignet erwiesen. Seine Synthesereaktion ist –in Abb. 4.1 dargestellt.



**Abb 4-1:** Synthesereaktion für das Produkt 6 ( $n = 3$ ).

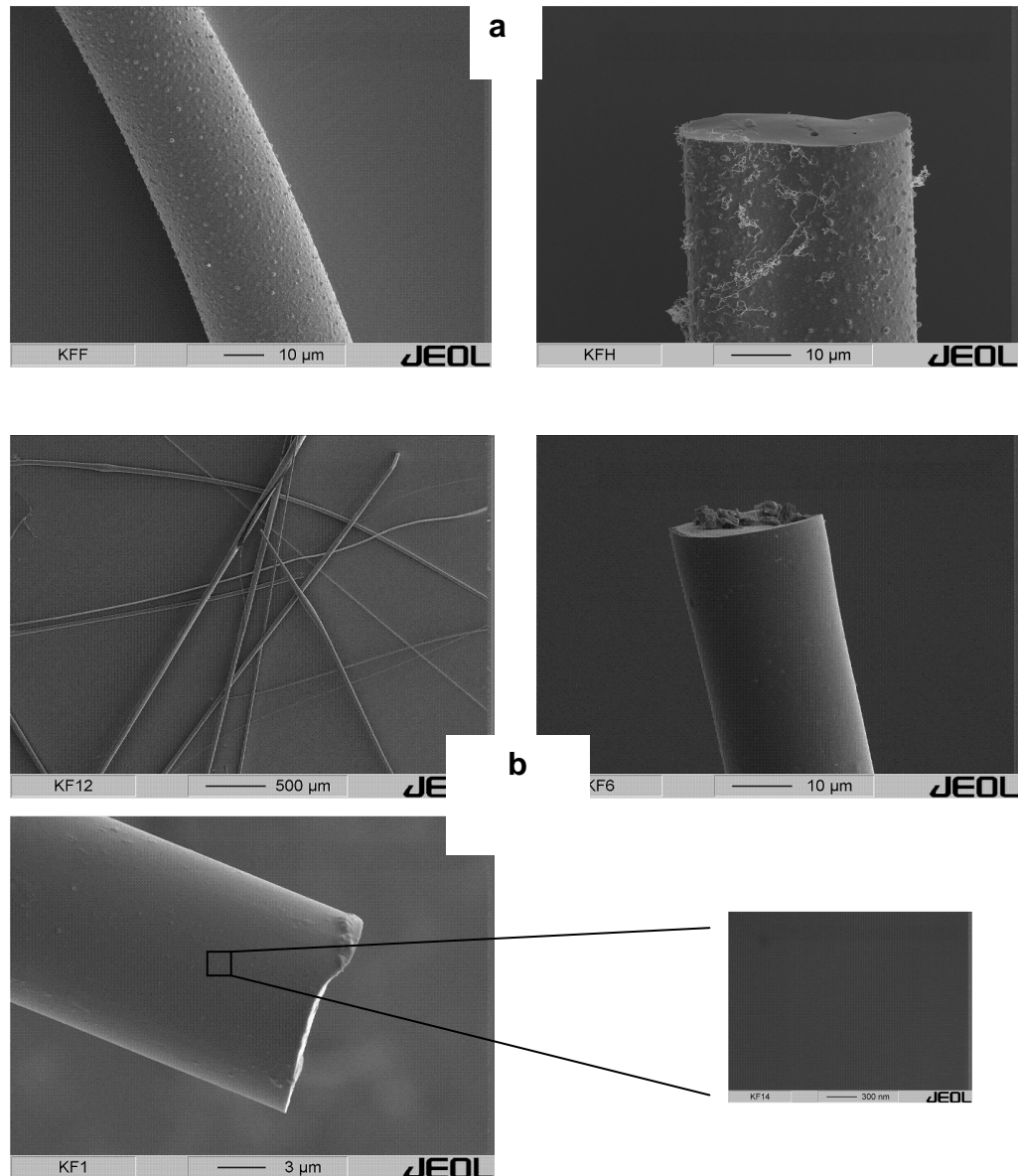
Rheologische Messungen zeigten, dass dieses Polymer für das Faserspinnen geeignet ist. Deshalb wurden Fasern mit Hilfe eines Glasstabes manuell aus der Schmelze gezogen und pyrolysiert.

In Abb. 4.2 sind REM-Aufnahmen der Grünfasern dargestellt. Es ist ersichtlich, dass poren- und rissfreie Fasern erhalten werden konnten.



**Abb 4-2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Grünfasern aus einem Polyborosiloxan 6.**

Die gezogenen Fasern wurden 10 h bei 50 °C im Trockenschrank gelagert. Nach diesem Trocknungsschritt ist es gelungen, die Fasern bei 1100 °C zu pyrolysieren und somit keramische Fasern zu erhalten (Abb. 4.3). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der pyrolysierten Fasern ließen erkennen, dass durch das Ausgasen der leichtflüchtigen Komponenten eine Rauigkeit der Oberfläche hervorgerufen wurde (Abb. 4.3a). Durch Änderung der Heizrate von 100 °C/h auf 25 °C/h konnten die während der Pyrolyse entstandenen Gase langsamer aus dem Faserinneren herausdiffundieren. Auf diesem Weg gelang es, Fasern mit glatter und gleichförmiger Oberfläche zu erhalten (Abb. 4.3b).



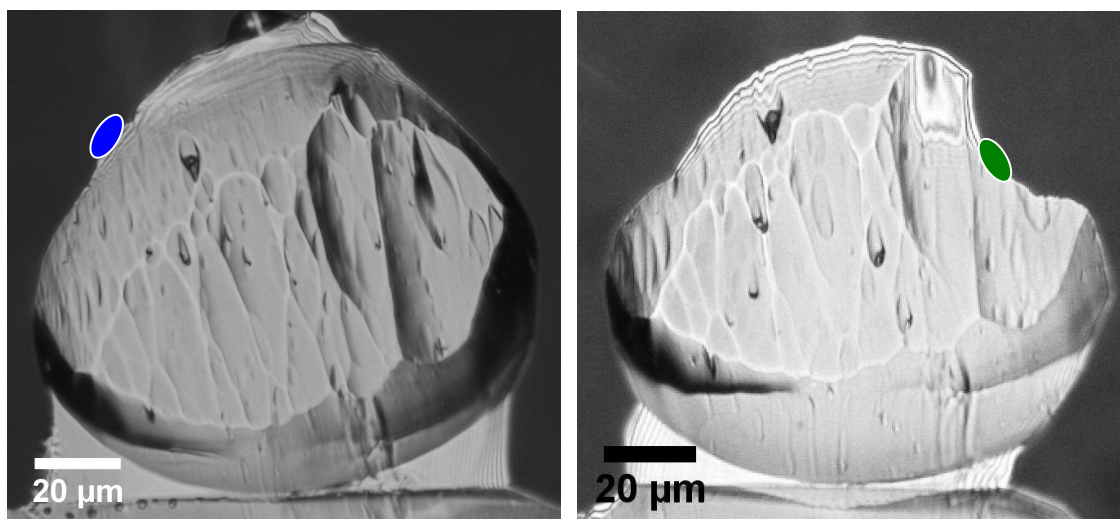
**Abb 4-3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der keramischen Fasern:  
a) mit rauer und b) glatter Oberfläche**

Abb. 4.4 zeigt die Aufnahmen des untersuchten Querschnitts mittels konfokaler Lasermikroskopie und lässt einen Texturunterschied zwischen Rand- und Kernbereich erkennen. Um die Unterschiede der Zusammensetzung in äußeren und inneren Bereichen der Fasern zu ermitteln, wurde zuerst der äußere Rand des Querschnitts untersucht (Abb. 4.4, links, blau), danach wurde die Probe mit dem Ionenstrahl nachgedünnt, bis der Rand des Querschnitts ca. 15-20 μm tief in die Faser eindringt (Abb. 4.4, rechts, grün). Eine weitere Nachdünnung wurde nicht unternommen, um die Integrität der Querschnittsprobe zu erhalten.

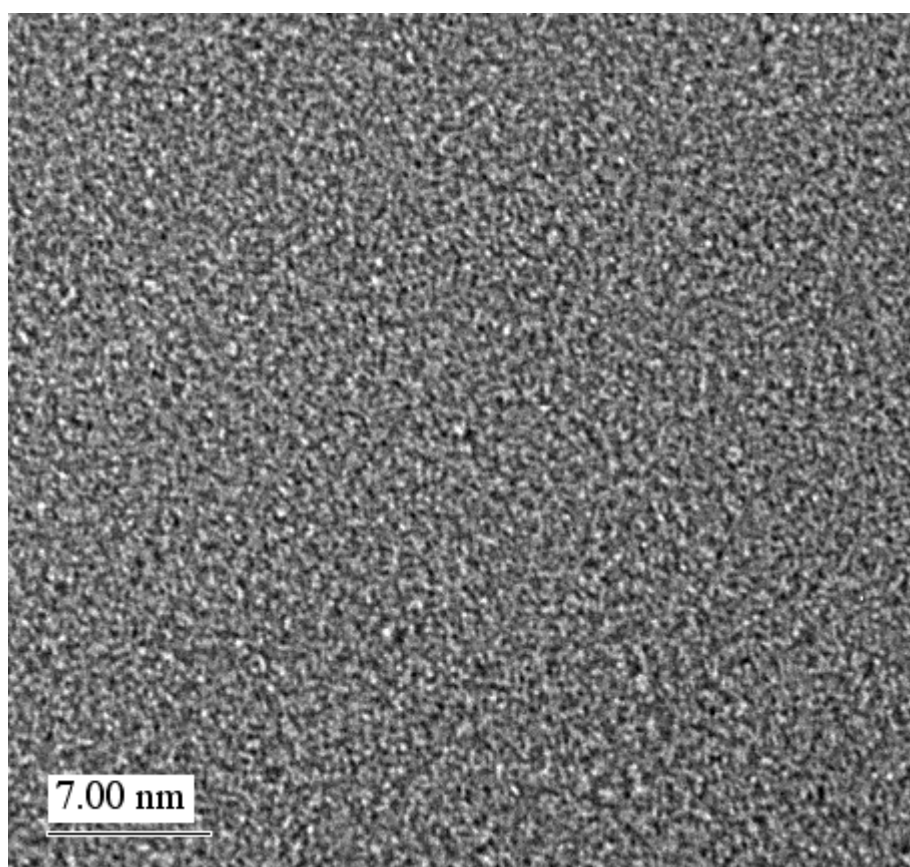
Mittels Hochauflösungselektronenmikroskopie wurde gezeigt, dass die erhaltenen SiBCO-Fasern in allen Bereichen vollständig amorph sind (Abb. 4.5).

Die ELNES-Merkmale der Si-L<sub>2,3</sub>-Kante sind dabei typisch für amorphes SiO<sub>2</sub> in beiden – äußeren und inneren – Bereichen (Abb. 4.6a). Die beobachtete C-K-Kante deutet jedoch darauf hin, dass die Si-Atome der Probe eher karbidisch als oxidisch gebunden sind (Abb. 4.6b). Das experimentell ermittelte Si/C/O-Verhältnis variiert von Si<sub>1.0</sub>C<sub><0.5</sub>O<sub>8.0</sub> im äußeren Bereich bis zu Si<sub>1.0</sub>C<sub>2.0</sub>O<sub>4.0</sub> im inneren Bereich. Aufgrund von Lumineszenz-Effekten ist der Sauerstoff-Anteil dabei leicht überbestimmt. Dennoch ist eine Tendenz erkennbar, dass die äußeren Bereiche der SiBCO-Fasern einen höheren Anteil an Sauerstoff bei niedrigerem Anteil an Kohlenstoff besitzen, während der Kohlenstoffanteil im inneren Bereich der Faser deutlich höher bleibt. Somit ist ein gegenläufiger Kohlenstoff- und Sauerstoffgradient quer durch die keramisierte SiBCO-Faser entstanden. Der sauerstoffreichere äußere Mantel verhindert offensichtlich eine durchdringende Oxidation der Si-B-C-O-Faser tief in den inneren Bereich. Bei 1100 °C bleibt die Si-B-C-O-Faser vollständig stabil gegen die Segregation von SiC bzw. Graphit.

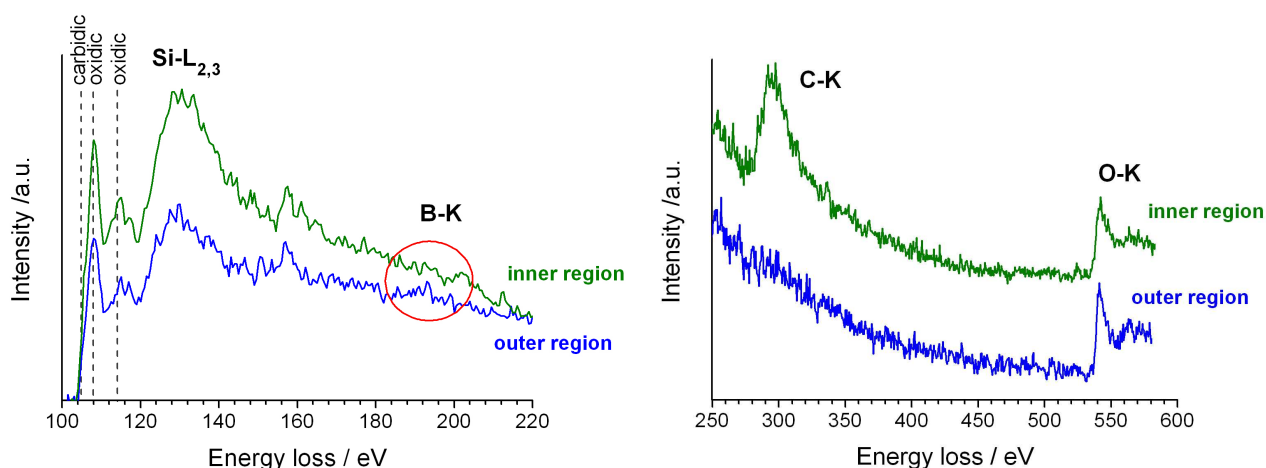




**Abb 4-4:** Nachgedünnter Querschnitt der SiBCO-Fasern, abgebildet mittels konfokaler Lasermikroskopie. Die untersuchten lokalen Bereiche im äußeren Mantel der Faser (blau) und innen (grün) sind markiert.



**Abb 4-5:** HREM-Abbildung der Mikrostruktur der SiBCO-Fasern nach der Pyrolyse bei 1100°C. Der amorphe Zustand ist repräsentativ sowohl für den äußeren als auch für den inneren Bereich der Faser.



**Abb 4-6: EEL-Spektren der inneren und äußeren Bereiche der SiBCO-Fasern: (a) Si-L<sub>2,3</sub>- und (b) C-K-Kanten.**

Aufgrund der relativ niedrigen Empfindlichkeit der benutzten Geräte (Adamel Lhomargy DY30, Division d'Instruments, Paris) war es nicht möglich, E-Modul-Messungen an Fasern mit einem Durchmesser kleiner als 45  $\mu\text{m}$  durchzuführen. Außerdem konnten die Experimente ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt werden, weil die benutzte Ausrüstung für Messungen bei höheren Temperaturen nicht ausgelegt war. Demnach wurde für Fasern mit einem Durchmesser von 50  $\mu\text{m}$  ein E-Modul von nur 240 MPa ermittelt. Ichikawa<sup>136</sup> untersuchte die mechanischen Eigenschaften von verschiedenen SiC-Fasern. Er konnte zeigen, dass der E-Modul der Fasern mit dem Faserdurchmesser abnimmt. So wiesen 12  $\mu\text{m}$  dicke Fasern einen E-Modul von 420 GPa auf, während er für 14  $\mu\text{m}$ -Fasern 220 GPa betrug. Chen et al.<sup>137</sup> untersuchten 17  $\mu\text{m}$  dicke SiCO-Fasern und erhielten einen E-Modul von 33.4 GPa. Folglich kann der E-Modul durch Verringerung des Faserdurchmessers erhöht werden.

In zukünftigen Untersuchungen an SiBCO-Fasern könnte man versuchen, gezielt dünnere Fasern herzustellen, um höhere E-Modulwerte zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, ein Polymer zu synthetisieren, das für die Herstellung keramischer Fasern geeignet ist. Die wissenschaftliche

Herausforderung lag darin, die entsprechende Polymerroute zu entwickeln und ein taugliches Polymer zu erhalten. Durch Einstellen der Heizrate während der Pyrolyse war es möglich, Fasern mit einem Durchmesser zwischen 12 und 50  $\mu\text{m}$  zu erhalten.

Die synthetisierten Fasern sind die ersten im System Si-B-C-O, die über die Polymerroute hergestellt werden konnten. Das in dieser Arbeit erzielte Ergebnis kann als wichtiger Ansatzpunkt für zukünftige Herstellungsprozesse und Optimierungen von SiBCO-Fasern gesehen werden.

## **5 Experimenteller Teil**

### **5.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen**

#### **5.1.1 Synthesen**

Die im Folgenden beschriebenen Synthesereaktionen wurden in DURAN-Glasapparaturen unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss (SCHLENK-Technik) durchgeführt.<sup>138</sup> Als Schutzgas wurde Argon mit einer Reinheit von 5.0 (d.h. 99,999 %) ohne weitere Nachreinigung eingesetzt. Alle Glasapparaturen wurden vor dem Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Argon befüllt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über eine Natrium-Kalium-Legierung und Benzophenon getrocknet, refluxiert und abdestilliert. Die Edukte, Dichloromethylvinylsilan und Borandimethylsulphid wurden von Aldrich (Milwaukee, USA) käuflich erworben, stets kühl gelagert und ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

#### **5.1.2 Schmelzpunktbestimmungen**

Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Wagner+Munz bestimmt. Die Messungen erfolgten in abgeschmolzenen Röhrchen. Die ermittelten Werte sind unkorrigiert.

#### **5.1.3 Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FT-IR)**

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte an einem FT-IR 1750 der Firma Perkin Elmer (Fachbereich 11 – Material- und Geowissenschaften, TU Darmstadt). Die Proben wurden im Reflexionsmodus mit einer Diamant-ATR-Einheit von Specac Inc. (UK) vermessen.

### 5.1.4 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer DRX 500 der Firma Bruker ( $^1\text{H}$  500.1 MHz,  $^{13}\text{C}$  125.77 MHz,  $^{29}\text{Si}$  99.4 MHz,  $^{11}\text{B}$  160.46 MHz) (Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie, TU Darmstadt) bei Raumtemperatur aufgenommen. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ ) sind in ppm und Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Nur Kopplungskonstantenbeträge sind angegeben. Als deuterierte Lösungsmittel sind  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (THF-d8) benutzt worden. Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) und Bortrifluorid-Diethyletherat ( $^{11}\text{B}$ ) dienten als Standards.

Die MAS-NMR-Spektren wurden an einem Spektrometer CXP 300 der Firma Bruker in einem Magnetfeld von 7.05 ( $^{11}\text{B}$  Frequenz: 96.29 MHz) aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem 4 mm MAS (magic angle spinning) Messfühler bei einer Drehfrequenz von 14 kHz durchgeführt. Alle  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden mit Einfachimpulsanregung und einer Umlaufzeit von 10 s aufgenommen. Für die  $^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebungen diente Borsäure als zweiter Standard ( $\delta = 18.89$  ppm, bezogen auf den ersten Standard, Bortrifluorid-Diethyletherat,  $\delta = 0$  ppm)

### 5.1.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs Kratos MS 50 (Zentralanalytik der Chemischen Institute, Universität Bonn) aufgenommen. Als Ionisierungsmethode wurde Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) angewandt. Bei Verbindungen, die nicht nur Reinelemente enthalten, bezieht sich die angegebene Massenzahl immer auf die Summe der Kombination der Isotope der Elemente mit der jeweils größten Häufigkeit. Die detektierten Ionen werden anhand des Masse-Ladungs-Quotienten  $m/z$ , der relativen Intensität (Prozent) sowie durch einen Konstitutionsvorschlag identifiziert, der überwiegend auf Isotopenmuster und Plausibilitätsüberlegungen basiert. Es werden ausschließlich die Molekül- und Basisationen sowie die Fragmentationen der Hauptfragmentierungswege angegeben.

### **5.1.6 Rheologische Untersuchungen**

Die rheologischen Untersuchungen wurden mit einem Rheometer DSR 200 der Firma Rheometrics (Fachbereich 11 – Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Disperse Feststoffe, TU Darmstadt) und einem Rheometer UDS200 der Firma Physica (Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg) durchgeführt. Die Messungen erfolgten unter Luft- und Stickstoffatmosphäre unter Verwendung der Platte-Platte Geometrie.

### **5.1.7 Pyrolyse und thermische Analyse**

Die synthetisierten Polymere wurden bei 1100 und 1400 °C pyrolysiert. Für die Pyrolyse bei 1100 °C wurde ein mit einem Siliciumcarbid-Heizelement ausgestatteter Ofen (Gero, Deutschland) genutzt (Fachbereich 11 – Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Disperse Feststoffe, TU Darmstadt). Die Heizrate betrug 100 °C/h. Die Pyrolyse bei 1400 °C wurde für die thermogravimetrische Analyse (TGA) in einem Ofen der Firma Netzsch (Fachbereich 11 – Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Disperse Feststoffe, TU Darmstadt) mit einer Heizrate von 5 °C/min durchgeführt, wobei die ausgasenden Produkte mit einem Balzers QMA 400 Massenspektrometer, gekoppelt mit einer "Simultane Thermoanalyse-Einheit STA 429" der Firma Netzsch ermittelt wurden. Die thermische Behandlung wurde immer unter Argonfluss durchgeführt. Die Haltezeiten betrugen 3 h.

### **5.1.8 Chemische Analyse**

Die chemischen Analysen sowohl der Polymere als auch der Keramiken wurden vom Mikrolabor Pascher, Remagen durchgeführt. Der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil der Keramiken wurde jeweils mit einem C-Analyzer C-200 und einem NO-Analyzer TC-436 (Fachbereich 11 – Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Disperse Feststoffe, TU Darmstadt) der Firma Leco analysiert.

### **5.1.9 Mikrostrukturelle und nanochemische Analysen der keramischen Produkte**

Die mikrostrukturelle Zusammensetzung der Keramiken nach der Pyrolyse bei 1100 und 1400 °C wurde unter Einsatz von Rasterelektronenmikroskopie (SEM, JEOL 6300F), hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, CM 20 FEG, Philips) und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) untersucht (Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle). Das benutzte HRTEM hatte eine Punktauflösung von 0.24 nm; die Betriebsspannung betrug 200 kV, die Energieauflösung des EELS lag bei etwa 0.8 eV. Die Oberflächenbeschaffenheit der Keramiken mit dem SEM wurde mit einer Betriebsspannung von 5.0 kV charakterisiert. Die kristallinen Phasen wurden mit einem Pulverdiffraktometer der Firma STOE analysiert.

## **5.2 Beschreibung der Experimente**

Die Polymersynthese erfolgte in zwei Hauptschritten: (i) die Synthese von Tris[1-(dichloromethylsilyl)-ethyl]boran und (ii) die Polymerisation des Monomers unter Verwendung von Wasser, Glykol oder Glycerin einerseits und von Methanol mit anschließender partieller Hydrolyse andererseits.

### **5.2.1 Hydroborierung<sup>114</sup>**

Die Hydroborierung wurde generell in einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Innenthermometer durchgeführt. Die Zugabe des Borans erfolgte unter ständigem Rühren. Dabei wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Eiskühlung unter +10 °C gehalten.

Zu einer Lösung von 100 ml (108.5 g, 0.76 mol) Dichlormethylvinylsilan in 100 ml Toluol wurden 23.6 ml (19 g, 0.25 mol) Boran-Dimethylsulfid in 50 ml Toluol

gegeben. Nach 6 Stunden wurde die Eiskühlung entfernt und die Reaktionslösung für weitere 30 bis 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei vermindertem Druck (90.02 Torr) wurden das Lösemittel und Dimethylsulfid entfernt und 107 g (98 %) Tris[1-(dichloro(methyl)silyl)-ethyl]boran B als farblose Flüssigkeit erhalten.

### **5.2.2 Umsetzung von B mit Glykol und Glycerin unter Verwendung von Pyridin<sup>114</sup>**

Die Reaktion ist in Gegenwart von Pyridin erfolgt. Das sich dabei bildende HCl reagierte hierbei mit Pyridin unter Bildung von Pyridinhydrochlorid, das aus der Lösung ausfiel. Allerdings führte die Verwendung von Pyridin zu Produkten mit sehr geringen Ausbeuten (unter 10 %), weil die Polymere mit dem Pyridinhydrochlorid in der Fritte zurückblieben. Deshalb wurde bei den folgenden Synthesen auf das Pyridin verzichtet. Die Reaktionen wurden unter Argonfluss durchgeführt, um das Entweichen des entstehenden HCl zu fördern.

### **5.2.3 Umsetzung von B mit Glykol**

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Gasableitungsrohr zu den Waschflaschen wurde eine Mischung aus 100 ml THF und 10 ml (12.53 g, 0.028 mol) B vorgelegt. Nach dem Kühlen auf 0 °C wurde dem Gemisch unter starkem Rühren 4.75 ml (5.3 g, 0.085 mol) Glykol gelöst in 20 ml THF zugetropft. Anschließend wurde das Gemisch eine bis zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte 10.26 g (88 % Ausbeute) des Polyborosiloxans 1 erhalten werden

### **5.2.4 Umsetzung von B mit Glycerin**

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Gasableitungsrohr zu den Waschflaschen wurde eine Mischung aus 100 ml THF und 10 ml (12.53 g, 0.028 mol) B vorgelegt. Nach



dem Kühlen auf 0 °C wurde dem Gemisch unter starkem Rühren 4.16 ml (5.2 g, 0.057 mol) Glycerin gelöst in 20 ml THF zugetropft. Das Gemisch wurde anschließend eine bis zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte 8.94 g (78 % Ausbeute) des Polyborosiloxans 2 erhalten werden.

### 5.2.5 Umsetzungen von B mit Wasser

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetrührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Gasableitungsrohr zu den Waschflaschen wurde eine Mischung aus 100 ml THF und 10 ml (12.53 g, 0.028 mol) B vorgelegt. Nach dem Kühlen auf 0 °C wurde dem Gemisch unter starkem Rühren 3.07 ml (3.07 g, 0.174 mol) Wasser gelöst in 20 ml THF zugetropft. Das Gemisch wurde anschließend eine bis zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels konnte 4.62 g (85 % Ausbeute) des Polyborosiloxans 3 erhalten werden.

In der folgenden Tabelle sind die Mengen der für die Synthese der Produkte 1 bis 3 benutzten Edukte sowie die Produktausbeuten zusammengefasst.

Tab. 5.1: Benutzte Edukte und Produktausbeuten für die Synthese der Produkte 1 bis 3.

	Monomer <u>B</u>	Vernetzungsmittel	Menge	Ausbeute
Produkt <u>3</u>	10 ml (0.029 mol)	Wasser	3.07 ml (0.174 mol)	4.62 g (85 %)
Produkt <u>2</u>	10 ml (0.029 mol)	Glycerin	4.16 ml (0.057 mol)	8.94 g (78 %)
Produkt <u>1</u>	10 ml (0.029 mol)	Glykol	4.75 ml (0.085 mol)	10.26 g (88 %)

#### 5.2.5.1 Umsetzung mit Wasser im Unterschuss

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Magnetührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Gasableitungsrohr zu den Waschflaschen wurde eine Mischung aus 100 ml THF und 10 ml (12.53 g, 0.028 mol) B vorgelegt. Nach dem Kühlen auf 0 °C wurde dem Gemisch unter starkem Rühren 1.2 ml (1.2 g, 0.066 mol) Wasser gelöst in 20 ml THF zugetropft. Das Gemisch wurde anschließend eine bis zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 3.9 g (87 % Ausbeute) des Polyborosiloxans 4.

#### 5.2.5.2 Umsetzungen mit Methanol und Wasser

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Magnetührstab und Tropftrichter wurden 50 ml THF und 5 ml (6.26 g, 0.014 mol) B vorgelegt. Zu dieser Mischung wurde bei 0 °C unter starkem Rühren eine Lösung von 3.6 ml (2.77 g, 0.089 mol) Methanol in 20 ml THF zugetropft und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden verschiedene Wassermengen (Tab. 5.2) zu dem Gemisch gegeben und für weitere 48 Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, und man erhielt in THF lösliche, flüssige bis feste Polyborosiloxane.

Tab.5.2: Methanolyse von B und anschließende partielle Hydrolyse

Reaktion	Organosilylboran B	Methanol	Wasser	Produkt
1	5 ml (0.014 mol)	3.6 ml (0.089 mol)	0.6 ml (0.032 mol)	5
2	5 ml (0.014 mol)	3.6 ml (0.089 mol)	0.8 ml (0.044 mol)	6
3	5 ml (0.014 mol)	3.6 ml (0.089 mol)	1.2 ml (0.066 mol)	7

### 5.2.6 E-Modul-Messungen an keramischen Fasern

Die E-Modul-Messungen an keramischen Fasern wurden mithilfe einer Zugfestigkeitsprüfmaschine, Modell DY30 der Firma Adamel Lhomargy bei Raumtemperatur und einer Zuggeschwindigkeit von 0.1 mm/Sekunde durchgeführt. Dazu wurden die Fasern an beiden Enden mithilfe von Haftklebeband in der Messzelle befestigt. Die Zugkraft wurde bis zum Bruch der Faser erhöht. Die faserquerschnitte wurden lichtmikroskopisch ausgemessen. Die Zugfestigkeit errechnet sich aus den gemessenen Bruchkräften F und den faserquerschnittsflächen Ø nach folgender Formel:

$$\sigma = F / \varnothing$$

$$F = \text{Bruchkraft [N]}, \varnothing = \text{Faserquerschnittsfläche [m}^2\text{]}$$

Die E-Modul-Werte der Fasern ergeben sich aus den Kraft-Dehnungsdiagrammen der Fasern.

## Abbildungsverzeichnis

Abb 2-1: Yajima-Verfahren zur Herstellung von SiC-Fasern	- 14 -
Abb 2-2: Synthese von Polycarbosilazanen aus Chlorsilanen.	- 15 -
Abb 2-3: Nichtoxidischer Sol-Gel-Prozess (links), verglichen mit dem oxidischen Gegenpart (rechts) bis hin zum Endprodukt durch die Pyrolyse.	- 16 -
Abb 2-4: Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen von Organyldichlorsilanen (X = Cl)	- 18 -
Abb 2-5: Hydrolyse und Kondensation von Chlorosilan bei geringer Wassermenge	- 19 -
Abb 2-6: Fließen einer Flüssigkeit im Spalt zwischen zwei planparallelen, ebenen Platten.	- 35 -
Abb 2-7: Das Maxwell-Modell beschreibt das Fließverhalten viskoelastischer Flüssigkeiten durch die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer	- 38 -
Abb 2-8: Das Kelvin-Voigt-Modell beschreibt das Fließverhalten viskoelastischer Festkörper durch die Parallelschaltung von Feder und Dämpfer	- 40 -
Abb 2-9: Darstellung und Definition des Phasenwinkels $\delta^{108}$	- 41 -
Abb 2-10: Darstellung des komplexen dynamischen Schubmoduls $G^*$ und der dynamischen Module $G'$ und $G''$	- 43 -
Abb 2-11: Darstellung der Fließgrenze. Das Fließen setzt nach Überschreiten einer bestimmten Spannung ein, in der Abbildung durch den Pfeil verdeutlicht.	- 44 -
Abb 2-12: Fließkurven verschiedener Fließsysteme: Newton'sche Flüssigkeit, Scherverdünnung und Scherverdickung.	- 45 -
Abb 3-1: Hydroborierungsreaktion von Dichloromethylvinylsilan zur Bildung von Tris[1-(dichloromethylsilyl)-ethyl]boran B.	- 48 -
Abb 3-2: a) $^{11}\text{B}$ -NMR- und b) $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran	- 49 -
Abb 3-3: FT-IR-Spektrum von Tris[1-(dichlormethylsilyl)-ethyl]boran in einem Wellenzahlbereich von 500 bis 2000 $\text{cm}^{-1}$ .	- 50 -

- Abb 3-4: FT-IR-Spektren der Polymere 1 und 2 in einem Wellenzahlbereich von 500 bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ . - 51 -
- Abb 3-5:  $^{29}\text{Si}$ -NMR von a) Produkt 1 und b) Produkt 2 - 53 -
- Abb 3-6:  $^{29}\text{Si}$ -NMR des Polymers 3 - 54 -
- Abb 3-7: FT-IR-Spektrum des Polymers 4 im Wellenzahlbereich von 500 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ . - 56 -
- Abb 3-8: a)  $^{11}\text{B}$ - und b)  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von Monomer B nach der Methanolyse - 58 -
- Abb 3-9:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren der Polymere a) 5, b) 6 und c) 7 - 61 -
- Abb 3-10a-d: Thermogravimetrische Analyse mit in situ Massenspektrometrie zwischen Raumtemperatur und  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ : - 64 -
- Abb 3-11:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren von K1, K2 und K3 nach der Pyrolyse bei  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  - 68 -
- Abb 3-12: Thermogravimetrische Analyse des Polymers 4. - 69 -
- Abb 3-13: Thermogravimetrische Analyse mit in situ Massenspektrometrie zwischen Raumtemperatur und  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Ausgasung der analysierten Kohlenwasserstoffe findet bei ca.  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  statt. - 70 -
- Abb 3-14: TG/MS-Analyse des Produkts 4. Die Signale  $m/z = 2$  und  $m/z = 15$  weisen auf Umordnungsreaktionen innerhalb des Netzwerkes hin. - 72 -
- Abb 3-15: Die MS-Analyse zeigt die Entwicklung von sauerstoff-haltigen Fragmenten und damit einen Hinweis auf eine carbothermische Reaktion oberhalb  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . - 75 -
- Abb 3-16: Thermogravimetrische Analyse (TGA) der Polymere 5, 6 und 7. Die DTG-Kurven sind grau markiert. - 78 -
- Abb 3-17: Thermogravimetrische Analyse mit in situ Massenspektrometrie zwischen Raumtemperatur und  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Entwicklung von  $\text{CH}_4$  ( $m/z = 16$ ) und  $\text{H}_2$  ( $m/z = 2$ ) taucht bei allen drei Polymeren 5, 6 und 7 auf (a-c). Die Signale mit  $m/z = 12$  und  $35$  sind in (d) und (e) abgebildet. Die Masse  $m/z = 12$  ist Kohlenstoff zuzuordnen und  $m/z = 35$  deutet auf Chlor hin und wurde nur bei 5 und 6 identifiziert. - 81 -

- Abb 3-18: (a, c, d) REM-Oberflächenaufnahmen von SiBCO-Fragmenten  
pyrolysiert bei 1400 °C. (a) Produkt 3, (c) Produkt 1 und (d) Produkt 2. (b)  
TEM-Abbildung von Produkt 3. Sie zeigt die Morphologie eines Partikels in  
der Nähe der SiBCO-Oberfläche. - 83 -
- Abb 3-19: HRTEM-Abbildungen zeigen die Bildung von kristallinem SiC in a)  
Produkt 3, b) Produkt 1 und c) Produkt 2 nach der Pyrolyse bei 1400 °C. Die  
Ausrichtung der Graphen-Schichten sind mit durchgezogenen, die SiC-  
Einschlüsse mit gestrichelten Linien markiert. - 84 -
- Abb 3-20: EEL-Spektrum von Produkt 3: amorphe Matrix (oben) und SiC-  
Bereiche (unten). - 85 -
- Abb 3-21: EEL-Spektren mit C-K-Kante der Produkte 1, 2 und 3 nach der  
Pyrolyse bei 1100 °C (oben) und 1400 °C (unten). - 86 -
- Abb 3-22: EEL-Spektren mit Si-L<sub>2,3</sub>-Kante der Produkte 1, 2 und 3 nach der  
Pyrolyse bei 1100 °C (oben) und 1400 °C (unten). - 86 -
- Abb 3-23: EEL-Spektren mit O-K-Kante der Produkte 1, 2 und 3 nach der  
Pyrolyse bei 1100 °C (oben) und 1400 °C (unten). - 87 -
- Abb 3-24: HREM-Abbildung der Probe 4 nach der Wärmebehandlung bei 1400  
°C - 90 -
- Abb 3-25: EEL-Spektren der Probe 4 nach der Wärmebehandlung bei 1100 ° und  
1400 °C - 91 -
- Abb 3-26: XRD-Diffraktogramm der Keramik 4 nach der Pyrolyse bei 1100° und  
1400 °C - 92 -
- Abb 3-27: Keramik des Produkts 4 nach der Pyrolyse bei - 92 -
- Abb 3-28: HREM-Bilder mit nanokristallinem SiC und turbostratischem Graphit  
in den Keramiken: a) 5, b) 6 und c) 7 nach der Pyrolyse bei 1400 ° C. Einige  
SiC- und Graphen-Bereiche sind in a) markiert. - 94 -
- Abb 3-29: a) Röntgendiffraktogramme der Proben 5, 6 und 7. b) EEL-Spektren  
von SiBCO-Keramiken aus den Produkten 5, 6 und 7 nach der Pyrolyse bei  
1400 °C. Rechts: erweiterte Region in der Nähe der Si-L<sub>2,3</sub>-Ionisationskante.  
- 96 -
- Abb 3-30: Qualitative Darstellung von G' und G'' für Polymerschmelzen<sup>126</sup> - 98 -

- Abb 3-31: Änderung der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur für Polymer 4 - 100 -
- Abb 3-32: Fließkurve für die Probe 4. - 101 -
- Abb 3-33: Frequenzabhängigkeit von Verlustfaktor und –modul sowie vom Speichermodul von Produkt 4 bei 38.5 °C. - 102 -
- Abb 3-34: Spinnversuch für die Probe 4. A) Bildung des Tropfens, B) Der Tropfen fällt unter der Schwerkraft, C) Der Faden wird hinter dem Tropfen gezogen, D) Ein neuer Tropfen bildet sich, nachdem der Faden gerissen ist.- 104 -
- Abb 3-35: FT-IR-Spektren von Polymer 4 vor (A) und nach (B) der Hydrolyse bzw. dem Spinnprozess. - 105 -
- Abb 3-36: Frequenzabhängigkeit von Verlust und Speichermodul des Produktes 5 bei 32.5 °C - 107 -
- Abb 3-37: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von PDMS. - 108 -
- Abb 3-38: Frequenzabhängigkeit bei 90 °C der dynamischen Module für das Polymergemisch 5-PDMS im Volumenverhältnis 4:1 - 109 -
- Abb 3-39: Frequenzabhängigkeit der dynamischen Module für das PET bei 180 °C - 110 -
- Abb 3-40: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Probe 6. - 112 -
- Abb 3-41: Fließkurve für Probe 6 bei 79 °C - 112 -
- Abb 3-42: Abhängigkeit der dynamischen Moduln (elastischer Modul  $G'$  und viskoser Modul  $G''$ ) und des Verlustfaktors von der Schwingungsfrequenz bei 79 °C und einer Deformation von 0.1 für das Produkt 6. - 113 -
- Abb 3-43: XRD-Diffraktogramme der Keramik K6 vor und nach Auslagerung für 30 h an Luft bzw. nach der Pyrolyse bei einer Temperatur von 1400 °C - 114 -
- Abb 3-44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Keramik K6 nach einer Auslagerung bei 1400 °C für 30 h in Luft. Die  $\text{SiO}_2$  Cristobalit-Schicht ist jeweils markiert. - 115 -
- Abb 3-45: Massenänderung von K6 zwischen Raumtemperatur und 1400 °C an Luft: a) Aufheizen, b) Auslagerung - 117 -

- Abb 3-46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der keramischen Probe K6 nach der Auslagerung in Argon. - 118 -
- Abb 4-1: Synthesereaktion für das Produkt 6 ( $n = 3$ ). - 119 -
- Abb 4-2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Grünfasern aus einem Polyborosiloxan 6. - 120 -
- Abb 4-3: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der keramischen Fasern: a) mit rauer und b) glatter Oberfläche - 121 -
- Abb 4-4: Nachgedünnter Querschnitt der SiBCO-Fasern, abgebildet mittels konfokaler Lasermikroskopie. Die untersuchten lokalen Bereiche im äußeren Mantel der Faser (blau) und innen (grün) sind markiert. - 123 -
- Abb 4-5: HREM-Abbildung der Mikrostruktur der SiBCO-Fasern nach der Pyrolyse bei 1100°C. Der amorphe Zustand ist repräsentativ sowohl für den äußeren als auch für den inneren Bereich der Faser. - 123 -
- Abb 4-6: EEL-Spektren der inneren und äußeren Bereiche der SiBCO-Fasern: (a) Si-L<sub>2,3</sub>- und (b) C-K-Kanten. - 124 -



## Literaturverzeichnis

- 1 Ellis, R. Method of making electrically conduction glass and articles made therefrom. *U.S. Patent 2,556,616* (1951).
- 2 Smith, C. F. & Crandall, W. B. Method of making carbon containing glasses. *U.S. Patent 3,337,431* (1968).
- 3 Elmer, T. H. & Meissner, H. E. Increase of Annealing Point of 96Percent SiO<sub>2</sub> Glass on Incorporation of Carbon. *Journal of the American Ceramic Society* **59**, 206-209 (1976).
- 4 Homeny, J., Nelson, G. G. & Risbud, S. H. Oxycarbide Glasses in the Mg-Al-Si-O-C System. *Journal of the American Ceramic Society* **71**, 386-390 (1988).
- 5 Pampuch, R., Ptack, W. S., Jonas, S. & Stoch, J. The nature of Si-O-C phase(s) formed during oxidation of SiC. *Proceedings of the 9th International Symposium on Research on Solids* **2**, 674-677 (1980).
- 6 Lavrenko, V. A., Jonas, S. & Pampuch, R. Petrographic and X-ray identification of phases formed by oxidation of silicon carbide. *Ceramics International* **2**, 75-76 (1981).
- 7 Yurkov, A. L. & Polyak, B. I. Contact phenomena and interactions in the system SiC-SiO<sub>2</sub>-R(x)O(y) in condensed matter .2. Interactions between silicon carbide and silicate glasses at elevated temperatures. *Journal of Materials Science* **31**, 2729-2733 (1996).
- 8 Lipowitz, J. Polymer-Derived Ceramic Fibers. *American Ceramic Society Bulletin* **70**, 1888-1894 (1991).
- 9 Porte, L. & Sartre, A. Evidence for a Silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon-Carbide Fiber. *Journal of Materials Science* **24**, 271-275 (1989).
- 10 Rocabois, P., Chatillon, C. & Bernard, C. Multiple-Knudsen-Cell Mass-Spectrometry Investigation of the Evaporation of Silicon Oxycarbide Glass. *Surface & Coatings Technology* **61**, 86-92 (1993).
- 11 Nagamori, M., Boivin, J. A. & Claveau, A. Thermodynamic Stability of Silicon Oxycarbide Si<sub>5</sub>C<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (Nicalon). *Journal of Materials Science* **30**, 5449-5456 (1995).
- 12 Chantrel, P. & Popper, P. Anorganische Polymere und Keramik. *Chemie Ingenieur Technik* **37**, 166 (1965).
- 13 Verbeek, W. *U.S. Patent No. 3,853,567* (1973).
- 14 Verbeek, W. & Winter, G. *U.S. Patent No. 2,236,078* (1974).
- 15 Yajima, S., Hayashi, J., Omori, M. & Okamura, K. Development of a Silicon-Carbide Fiber with High-Tensile Strength. *Nature* **261**, 683-685 (1976).
- 16 Yajima, S. Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymers. *American Ceramic Society Bulletin* **62**, 893 (1983).
- 17 Miller, R. D. & Michl, J. Polysilane High Polymers. *Chemical Reviews* **89**, 1359-1410 (1989).

- 18 West, R. The Polysilane High Polymers. *Journal of Organometallic Chemistry* **300**, 327-346 (1986).
- 19 Schilling, C. L., Wesson, J. P. & Williams, T. C. Polycarbosilane Precursors for Silicon-Carbide. *Journal of Polymer Science-Polymer Symposia*, 121-128 (1983).
- 20 Boury, B., Carpenter, L. & Corriu, R. J. P. A New Way to Sic Ceramic Precursors by Catalytic Preparation of Preceramic Polymers. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **29**, 785-787 (1990).
- 21 Bouillon, E. *et al.* New Poly(Carbosilane) Models .5. Pyrolysis of a Series of Functional Poly(Carbosilanes). *Chemistry of Materials* **3**, 356-367 (1991).
- 22 Seyferth, D., Tasi, M. & Woo, H. G. Poly(Vinylsilane), [Ch<sub>2</sub>Ch(SiH<sub>3</sub>)](N) - Preparation, Characterization, and Utilization as a Preceramic Polymer. *Chemistry of Materials* **7**, 236-243 (1995).
- 23 Whitmarsh, C. K. & Interrante, L. V. Synthesis and Characterization of Mono(Trimethylsilylmethyl)Silanes, Bis(Trimethylsilylmethyl)Silanes, Tris(Trimethylsilylmethyl)Silanes and Tetrakis(Trimethylsilylmethyl)Silanes - (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>SiH<sub>4-x</sub>-X (X = 1-4). *Journal of Organometallic Chemistry* **418**, 69-77 (1991).
- 24 Seyferth, D., Wiseman, G. H. & Prudhomme, C. A Liquid Silazane Precursor to Silicon-Nitride. *Journal of the American Ceramic Society* **66**, C13-C14 (1983).
- 25 Blum, Y. D., Schwartz, K. B. & Laine, R. M. Preceramic Polymer Pyrolysis .1. Pyrolytic Properties of Polysilazanes. *Journal of Materials Science* **24**, 1707-1718 (1989).
- 26 Werner, E. *et al.* Cyclosilazanes as Precursors of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ceramics. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **596**, 35-46 (1991).
- 27 Bahloul, D. *et al.* Preparation of Silicon Carbonitrides from an Organosilicon Polymer .1. Thermal-Decomposition of the Cross-Linked Polysilazane. *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 1156-1162 (1993).
- 28 Noll, W. J. Chemistry and Technology of Silicones. *Academic Press* (1968).
- 29 Zelding, M. Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Bever MB (ed.). *Pergamon Press, Oxford* (1986).
- 30 Kendrick, T. C., Parbhoo, B. & White, J. W. The Chemistry of Organic Silicon Compounds. *John Wiley & Son , Chichester* (1995).
- 31 Corriu, R. & Jutzi, P. Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds-from Molecules to Materials. *Vieweg & Son , Braunschweig/Wiesbaden, Germany* (1996).
- 32 Krüger, C. R. & Rochow, E. C. *Journal of Polymer Science* **A2**, 3179 (1964).
- 33 Seyferth, D. & Wiseman, G. H. High-Yield Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Sic Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane. *Journal of the American Ceramic Society* **67**, C132-C133 (1984).
- 34 Ebsworth, E. A. & Mays, M. J. Preparation and Properties of Disilylcyanamide. *Journal of the Chemical Society*, 4879-& (1961).

- 35 Pump, J. & Wannagat, U. Bis-(Trimethylsilyl)-Carbodiimid. *Angewandte Chemie-International Edition* **74**, 117-& (1962).
- 36 Birkofer, L., Ritter, A. & Richter, P. Über Siliciumorganische Verbindungen .13. N,N'-Bis-Trimethylsilyl-Carbodiimid. *Tetrahedron Letters*, 195-198 (1962).
- 37 Pump, J. & Rochow, E. G. Silycarbodiimide .4. Sila-Polycarbodiimide. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **330**, 101-106 (1964).
- 38 Klebe, J. F. & Murray, J. G. *US Patent* 3,352,799 (1968).
- 39 Riedel, R. *et al.* The first crystalline solids in the ternary Si-C-N system. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **36**, 603-606 (1997).
- 40 Gabriel, A. O., Riedel, R., Storck, S. & Maier, W. F. Synthesis and thermally induced ceramization of a non-oxidic poly(methylsilsesquicarbodiimide) gel. *Applied Organometallic Chemistry* **11**, 833-841 (1997).
- 41 Dressler, W. & Riedel, R. Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **15**, 13-47 (1997).
- 42 Riedel, R. *et al.* Inorganic solid-state chemistry with main group element carbodiimides. *Chemistry of Materials* **10**, 2964-2979 (1998).
- 43 Rochow, E. G. The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds. *Journal of the American Chemical Society* **67**, 963-965 (1945).
- 44 Rochow, E. G. *U.S. Patent No.* 2,380,995 (1941).
- 45 Müller, R. *German Patent No.* C57411 (1942).
- 46 Abe, T. & Gunji, T. Oligo- and polysiloxanes. *Progress in Polymer Science* **29**, 149-182 (2004).
- 47 Patnode, W. & Wilcock, D. F. Methylpolysiloxanes. *Journal of the American Chemical Society* **68**, 358-363 (1946).
- 48 Graalman, O. & Klingebiel, U. New Types of Halogen Silanole and Halogen Fluorsilane Synthesis. *Journal of Organometallic Chemistry* **275**, C1-C4 (1984).
- 49 Ogawa, T., Suzuki, T. & Mita, I. Synthesis of Star-Shaped Polydimethylsiloxanes Containing SiO<sub>2</sub> Core Units. *Macromolecular Chemistry and Physics* **195**, 1973-1983 (1994).
- 50 Brook, M. A. Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry. *A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Son, Inc.* (2000).
- 51 Ainger, F. W. & Herbert, J. M. The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non porous solids; Special ceramics, Popper, P. *Academic Press, New York*, 168 pp (1960).
- 52 Chi, F. K. Carbon-containing monolithic glasses via sol-gel process. *Ceramic Engineering & Science Proceeding* **4**, 704-717 (1983).
- 53 Babonneau, F., Thorne, K. & Mackenzie, J. D. Dimethyldiethoxysilane/Tetraethoxysilane Copolymers: Precursors for the Si-C-O System. *Chemistry of Materials* **1**, 554-558 (1989).

- 54 Zhang, H. & Pantano, C. G. Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **73**, 958-963 (1990).
- 55 Renlund, G. M., Prochazka, S. & Doremus, R. H. Silicon Oxycarbide Glasses .2. Structure and Properties. *Journal of Materials Research* **6**, 2723-2734 (1991).
- 56 Scarmi, A., Soraru, G. D. & Raj, R. The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 2238-2243 (2005).
- 57 Rouxel, T., Soraru, G. D. & Vicens, J. Creep viscosity and stress relaxation of gel-derived silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 1052-1058 (2001).
- 58 Babonneau, F., Bois, L. & Livage, J. Silicon Oxycarbides Via Sol-Gel Route - Characterization of the Pyrolysis Process. *Journal of Non-Crystalline Solids* **147**, 280-284 (1992).
- 59 Babonneau, F., Bois, L., Yang, C. Y. & Interrante, L. V. Sol-Gel Synthesis of a Siloxypolycarbosilane Gel and Its Pyrolytic Conversion to Silicon Oxycarbide. *Chemistry of Materials* **6**, 51-57 (1994).
- 60 Hurwitz, F. I., Heimann, P., Farmer, S. C. & Hembree, D. M. Characterization of the Pyrolytic Conversion of Polysilsesquioxanes to Silicon Oxycarbides. *Journal of Materials Science* **28**, 6622-6630 (1993).
- 61 Breval, E., Hammond, M. & Pantano, C. G. Nanostructural Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses and Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **77**, 3012-3018 (1994).
- 62 Soraru, G. D. Silicon Oxycarbide Glasses from Gels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2**, 843-848 (1994).
- 63 Corriu, R. J. P., Leclercq, D., Mutin, P. H. & Vioux, A. Preparation and structure of silicon oxycarbide glasses derived from polysiloxane precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 327-330 (1997).
- 64 Soraru, G. D., Dallapiccola, E. & DAndrea, G. Mechanical characterization of sol-gel-derived silicon oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 2074-2080 (1996).
- 65 Soraru, G. D., Dandrea, G., Campostrini, R., Babonneau, F. & Mariotto, G. Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol-Gel Precursors Containing Si-H Bonds. *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 379-387 (1995).
- 66 Bois, L., Maquet, J., Babonneau, F. & Bahloul, D. Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses .2. Study of the Thermal-Stability of the Silicon Oxycarbide Phase. *Chemistry of Materials* **7**, 975-981 (1995).
- 67 Soraru, G. D., Liu, Q., Interrante, L. V. & Apple, T. Role of precursor molecular structure on the microstructure and high temperature stability of silicon oxycarbide glasses derived from methylene-bridged polycarbosilanes. *Chemistry of Materials* **10**, 4047-4054 (1998).

- 68 Eguchi, K. & Zank, G. A. Silicon oxycarbide glasses derived from polymer precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **13**, 945-949 (1998).
- 69 Latournerie, J., Dempsey, P., Hourlier-Bahloul, D. & Bonnet, J. P. Silicon oxycarbide glasses: Part 1 - Thermochemical stability. *Journal of the American Ceramic Society* **89**, 1485-1491 (2006).
- 70 Soraru, G. D., Babonneau, F., Maurina, S. & Vicens, J. Sol-gel synthesis of SiBOC glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **224**, 173-183 (1998).
- 71 Wootton, A. M. & Lewis, M. H. Sol-gel synthesis and structure of borosilicon oxycarbide glasses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **13**, 1001-1004 (1998).
- 72 Soraru, G. D., Dallabona, N., Gervais, C. & Babonneau, F. Organically modified SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gels displaying a high content of borosiloxane (= B-O-Si ) bonds. *Chemistry of Materials* **11**, 910-919 (1999).
- 73 Gervais, C., Babonneau, F., Dallabona, N. & Soraru, G. D. Sol-gel-derived silicon-boron oxycarbide glasses containing mixed silicon oxycarbide (SiC<sub>x</sub>O<sub>4-x</sub>) and boron oxycarbide (BCYO<sub>3-y</sub>) units. *Journal of the American Ceramic Society* **84**, 2160-2164 (2001).
- 74 Pena-Alonso, R., Rubio, J., Rubio, F. & Oteo, J. L. FT-IR and porosity study of Si-B-C-O materials obtained from TEOS-TEB-PDMS derived gel precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 195-199 (2003).
- 75 Schiavon, M. A., Gervais, C., Babonneau, F. & Soraru, G. D. Crystallization behavior of novel silicon boron oxycarbide glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **87**, 203-208 (2004).
- 76 Liebau, V., Hauser, R. & Riedel, R. Amorphous SiBCO ceramics derived from novel polymeric precursors. *Comptes Rendus Chimie* **7**, 463-469 (2004).
- 77 Klonczynski, A., Schneider, G., Riedel, R. & Theissmann, R. Influence of boron on the microstructure of polymer derived SiCO ceramics. *Advanced Engineering Materials* **6**, 64-68 (2004).
- 78 Peuckert, M., Vaahs, T. & Bruck, M. Ceramics from Organometallic Polymers. *Advanced Materials* **2**, 398-404 (1990).
- 79 Bill, J. & Aldinger, F. Precursor-Derived Covalent Ceramics. *Advanced Materials* **7**, 775-& (1995).
- 80 Greil, P. Advanced engineering ceramics. *Advanced Materials* **14**, 709-716 (2002).
- 81 Baldus, P., Jansen, M. & Sporn, D. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications. *Science* **285**, 699-703 (1999).
- 82 Toury, B., Miele, P., Cornu, D., Vincent, H. & Bouix, J. Boron nitride fibers prepared from symmetric and asymmetric alkylaminoborazines. *Advanced Functional Materials* **12**, 228-234 (2002).
- 83 Yajima, S., Hasegawa, Y., Okamura, K. & Matsuzawa, T. Development of High-Tensile Strength Silicon-Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor. *Nature* **273**, 525-527 (1978).

- 84 Zhang, Z. F., Scotto, C. S. & Laine, R. M. Processing stoichiometric silicon carbide fibers from polymethylsilane. Part 1 - Precursor fiber processing. *Journal of Materials Chemistry* **8**, 2715-2724 (1998).
- 85 Bernard, S., Weinmann, M., Cornu, D., Miele, P. & Aldinger, F. Preparation of high-temperature stable Si-B-C-N fibers from tailored single source polyborosilazanes. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 251-256 (2005).
- 86 Bernard, S., Weinmann, M., Gerstel, P., Miele, P. & Aldinger, F. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis melt-sinning, curing and ceramic conversion. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 289-299 (2005).
- 87 Harter, C. L., Jr, N. & Christie, L. D. *US Patent Awarded to the Babcock and Wilcox Co U.S. 2467889* (1949).
- 88 Company, B. a. W. *Patent Specification 1098595* (1968).
- 89 Morton, M. J., Birchall, J. D. & Cassidy, J. E. U.K. Patent Specification. **1360197** (1974).
- 90 Romine, J. C. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* **8**, 755-776 (1987).
- 91 Berger, M.-H. & Bunsell, A. R. Oxide Fibers in Comprehensive Composite Materials (2000).
- 92 Wilson, D. M. & Visser, L. R. High Performance Oxide Fibers for Metal and Ceramic Composites. *Composites Part A* **32**, 1143-1153 (2001).
- 93 Dai, H. Q., Gong, J., Kim, H. & Lee, D. A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique. *Nanotechnology* **13**, 674-677, doi:Pii S0957-4484(02)37924-8 (2002).
- 94 RAY, S. P. Preparation and Characterization of Aluminum Borate. *Journal of the American Ceramic Society* **75**, 2605-2609 (1992).
- 95 El-Hakam, S. A. & El-Sharkawy, E. A. Structural characterization and catalytic properties of aluminum borates alumina catalysts. *Materials Letters* **36**, 167-173 (1998).
- 96 Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century (1998). *The National Academies Press* (1998).
- 97 Sakka, S. Fibers from the Sol-Gel-Process. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*, 140-161 (1998).
- 98 Yajima, S., Hayashi, J. & Omori, M. Continuous Silicon-Carbide Fiber of High-Tensile Strength. *Chemistry Letters*, 931-934 (1975).
- 99 Clark, T. J., Arons, R. M., Stamatoff, J. B. & Rabe, J. Thermal Degradation of Nicalon SiC Fibers. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* **6**, 576-588 (1985).
- 100 Chollon, G., Peiller, R., Nasalin, R. & Orly, P. Structure, Composition and Mechanical Behavior at High Temperature of the Oxygen-Free Hi-Nicalon Fiber. *Ceram. Trans.* **58**, 299-304 (1995).
- 101 Sacks, M. D. Effect of composition and heat treatment conditions on the tensile strength and creep resistance of SiC-based fibers. *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 2305-2315 (1999).

- 102 Shimoo, T. *et al.* Pyrolysis of Low-Oxygen Sic Fiber Prepared by Electron-Irradiation Curing Method. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan* **101**, 1379-1383 (1993).
- 103 Ishikawa, T., Kohtoku, Y., Kumagawa, K., Yamamura, T. & Nagasawa, T. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200 degrees C. *Nature* **391**, 773-775 (1998).
- 104 Pena-Alonso, R. & Soraru, G. D. Synthesis and characterization of hybrid borosiloxane gels as precursors for Si-B-O-C fibers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **43**, 313-319, doi:Doi 10.1007/S10971-007-1558-2 (2007).
- 105 Pahl, M., Geissle, W. & Laun, H.-M. Praktische Rheologie der Kunsstoffe und Elastomere. *VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf* (1995).
- 106 Reiner, M. The deborah Number. *Physics Today* **17**, 62 (1964).
- 107 Gehm, L. Rheologie. *Curt R. Vinzentz Verlag, Hannover* (1998).
- 108 Fräßdorf, W. *Dissertation, Freiburg* (2003).
- 109 Leung, R. Y. *U.S Patent 5,629,249* (1997).
- 110 Mikhailev, B. M. & Aronovich, P. M. *Zh. Obshchei Khim* **30**, 3615 (1969).
- 111 Jones, P. R. & Myers, J. K. Hydroboration of Methylchlorosilylalkenes. *Journal of Organometallic Chemistry* **34**, C9-& (1972).
- 112 Kienzle, A. Über die Darstellung, Charakterisierung und chemische Modifizierung von Polysilanen und Polycarbosilanen zur Herstellung SiC-haltiger Keramiken. *Diplomarbeit, Universität Stuttgart* (1991).
- 113 Riedel, R. *et al.* A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2,000 degrees C. *Nature* **382**, 796-798 (1996).
- 114 Kienzle, A. *Dissertation, Universität Stuttgart* (1994).
- 115 Schramml, J., Chvalovsky, V., Mägi, M. & Lippmaa, E. Silicon-29- and Carbon-13-NMR Spectra of Model Alkylsilanes of the Type (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-nXnSi(CH<sub>2</sub>)mH. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **44**, 854 (1979).
- 116 Ruwisch, L. Synthese und Hochtemperaturverhalten borhaltiger Siliciumcarbonitride. *Shaker-Verlag* (1998).
- 117 Herzog, U., Notheis, C., Brendler, E., Roewer, G. & Thomas, B. Si-29 NMR investigations on oligosilane dendrimers. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **357**, 503-504 (1997).
- 118 Van den Berghe, E. V. & Van den Kelen, G. P. A <sup>29</sup>Si and <sup>1</sup>H NMR study of (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-nSiXn compounds with X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub> and SCH<sub>3</sub>. *Journal of Organometallic Chemistry* **122**, 329-334 (1976).
- 119 Brown, H. C., Vasumathi, N. & Joshi, N. N. Organoboranes. 56. Systematic Study of the Reactions of 1-Alkenylboronic Esters with Representative Organolithium and Grignard Reagents To Provide an Efficient, Selective Synthesis of Organyl-1-alkenylboronic Esters. *Organometallics* **12**, 1058-1067 (1993).
- 120 Ischenko, V. *et al.* Influence of the precursor cross-linking route on the thermal stability of Si-B-C-O ceramics *Chemistry of Materials* **20**, 7148-7156 (2008).

- 121 Saha, A. & Raj, R. Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **90**, 578-583, doi:Doi 10.1111/J.1551-2916.2006.01423.X (2007).
- 122 Mutin, P. H. Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **14**, 27-38 (1999).
- 123 Ma, J., Shi, L. H., Shi, Y. Y., Luo, S. U. & Xu, J. Pyrolysis of polymethylsilsesquioxane. *Journal of Applied Polymer Science* **85**, 1077-1086, doi:Doi 10.1002/App.10576 (2002).
- 124 Bodet, R., Lamon, J., Jia, N. Y. & Tressler, R. E. Microstructural stability and creep behavior of Si-C-O (Nicalon) fibers in carbon monoxide and argon environments. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 2673-2686 (1996).
- 125 Ngoumeni Yappi, R. *et al.* Tuning of the Rheological Properties and Thermal Behavior of Boron-Containing Polysiloxanes *Chemistry of Materials*, 3601–3608 (**2008**).
- 126 Kaneko, K. & Kakimoto, K. I. HRTEM and ELNES analysis of polycarbosilane-derived Si-C-O bulk ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **270**, 181-190 (2000).
- 127 Beyreuther, R. & Vogel, R. A Complex Problem in Basic Research. *International Polymer Processing* **XI** (1996).
- 128 Hoffman, M. Ph.D. Thesis, Dresden. *Shaker Verlag* (2001).
- 129 Marin, G. *Oscillatory Rheometry in Rheological Measurements* (1998).
- 130 Duperrier, S. *et al.* Design of a series of preceramic B-tri(methylamino)borazine-based polymers as fiber precursors: Shear rheology investigations. *Macromolecules* **40**, 1028-1034, doi:Doi 10.1021/Ma062304x (2007).
- 131 COX, W. P. & Merz, E. H. Correlation of Dynamic and Steady Flow Viscosities. *Journal of Polymer Science* **28**, 619-622 (1958).
- 132 Hiemenz, P. & Timothy, L. P. Second ed. Boca Raton: CRC P. *Polymer Chemistry*, 381-389 (2007).
- 133 Fergus, J. W. & Worrell, W. L. Effect of Carbon and Boron on the High-Temperature Oxidation of Silicon-Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 1961-1964 (1995).
- 134 Vomiero, A. *et al.* Investigation on the oxidation process of SiCO glasses by the means of non-Rutherford backscattering spectrometry. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* **211**, 401-407 (2003).
- 135 Modena, S., Soraru, G. D., Blum, Y. & Raj, R. Passive oxidation of an effluent system: The case of polymer-derived SiCO. *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 339-345 (2005).
- 136 Ichikawa, H. Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing - A review. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **114**, 455-460 (2006).



- 137 Chen, L. F., Cai, Z. H., Zhou, W., Lan, L. & Chen, X. J. Preparation and properties of silicon oxycarbide fibers. *Journal of Materials Science* **40**, 3497-3501 (2005).
- 138 Shriver, D. F. & Drezdon, M. A. The Manipulation of Air-Sensitive Compounds. *Wiley, New York* **2** (1986).

## Aus dieser Arbeit entstandene Publikationen

Vladislav Ischenko, Eckhard Pippel, Jörg. Woltersdorf, B.Rodrigue Ngoumeni Yappi, Ralf Hauser, Claudia Fasel, Ralf Riedel, *The influence of the precursor cross-linking route on the thermal stability of Si-B-C-O ceramics*, Chemistry of Materials 2008, 20(22), 7148-7156

B. Rodrigue Ngoumeni Yappi, Claudia Fasel, Ralf Riedel, Vladislav Ischenko, Eckhard Pippel, Jörg Woltersdorf, and Jürgen Clade, *Tuning of the Rheological Properties and Thermal Behaviour of Boron-Containing Polysiloxanes*, Chemistry of Materials 2008; 20(11); 3601-3608

## Lebenslauf

Name:	Bernard Rodrigue Ngoumeni Yappi	
Geburtstag, -ort:	09.02.1978, Yaoundé (Kamerun)	
Ausbildung:	1983-1988	Grundschule, Garoua (Kamerun)
	1988-1989	Gymnasium, Garoua
	1989-1996	Gymnasium, Yaoundé
		Abschluß Abitur
Studium:	1997	Einreise in Deutschland
	1998	Deutschkurs Uni Paderborn
	WS 1998/99	Beginn des Mineralogiestudiums an der TU-Darmstadt
	WS 2004/05	Abschluß      Diplom-Ingenieur Angewandte Geowissenschaften
Promotion:	Juni 2005-August 2008, Wissenschaftliche Tätigkeit mit dem Ziel der Promotion im Fachgebiet Disperse Feststoffe des Fachbereichs Materialwissenschaft an der Technischen Universität Darmstadt.	

Ab September 2008 Entwicklungsleiter bei Kennametal Sintec Keramik GmbH